



Etudes autour de ligands phosphorés à grand angle de morsure à base de phospholes

Aurelie Escalle-Lewis

► To cite this version:

Aurelie Escalle-Lewis. Etudes autour de ligands phosphorés à grand angle de morsure à base de phospholes. Chimie de coordination. Ecole Polytechnique X, 2012. Français. NNT: . pastel-00782147

HAL Id: pastel-00782147

<https://pastel.archives-ouvertes.fr/pastel-00782147>

Submitted on 29 Jan 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THESE

présentée pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE

Spécialité CHIMIE

par

Aurélie ESCALLE-LEWIS

**Etudes autour de ligands phosphorés à grand angle
de morsure à base de phospholes**

Thèse soutenue le 20 Janvier 2012 devant les membres du jury :

John M. Brown	Fellow of the Royal Society- Université d'Oxford (Royaume-Uni)	Président
Annie-Claude Gaumont	Professeur à l'ENSICAEN- Université de Caen	Rapporteur
Véronique Michelet	Directrice de recherche CNRS- Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris	Rapporteur
François Nief	Directeur de recherche CNRS- Ecole Polytechnique	Examineur
Duncan Carmichael	Chargé de recherche CNRS- Ecole Polytechnique	Directeur de thèse



THESE

présentée pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE

Spécialité CHIMIE

par

Aurélie ESCALLE-LEWIS

**Etudes autour de ligands phosphorés à grand angle
de morsure à base de phospholes**

Thèse soutenue le 20 Janvier 2012 devant les membres du jury :

John M. Brown	Fellow of the Royal Society- Université d'Oxford (Royaume-Uni)	Président
Annie-Claude Gaumont	Professeur à l'ENSICAEN- Université de Caen	Rapporteur
Véronique Michelet	Directrice de recherche CNRS- Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris	Rapporteur
François Nief	Directeur de recherche CNRS- Ecole Polytechnique	Examineur
Duncan Carmichael	Chargé de recherche CNRS- Ecole Polytechnique	Directeur de thèse

« Chaque fois que l'esprit humain, au prix des plus grands efforts, est parvenu à déchiffrer une page du livre de la nature, il s'est tout de suite aperçu combien plus difficile il serait de déchiffrer la page suivante. Néanmoins, un instinct profond l'empêche de se décourager et le pousse à renouveler ses efforts pour progresser plus avant dans la connaissance. »

Louis de Broglie

Remerciements

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont été réalisés au Laboratoire « Hétéroéléments et Coordination » de l'Ecole Polytechnique sous la direction du Professeur Pascal Le Floch et du Docteur Duncan Carmichael de septembre 2008 à août 2011.

Je tiens tout d'abord à remercier Pascal Le Floch pour m'avoir accueillie au laboratoire, travaillé avec moi sur l'étude du ligand bidenté phosphoré XDPP, sur la modélisation des cycles catalytiques et transmis tant de connaissances pendant ces un an et demi si vite passés. Sa curiosité et sa grande force quoiqu'il advienne m'ont réellement marquées. Il est parti bien trop tôt.

Je tiens également à remercier Duncan Carmichael pour avoir accepté de m'accueillir dans son équipe au milieu de ma thèse et permis de continuer à travailler sur une thématique différente très motivante et enrichissante. Sa présence à mes côtés, sa très grande implication et ses nombreux conseils m'ont beaucoup encouragés et ont été essentiels dans la réalisation de ce travail.

Je remercie tout particulièrement Madame Annie-Claude Gaumont, Madame Véronique Michelet et Monsieur John M. Brown pour avoir accepté de participer à mon jury de thèse ainsi que pour l'intérêt et le temps qu'ils ont accordés à mon travail.

Je remercie également François Nief, actuel directeur du laboratoire, pour avoir accepté de faire partie de mon jury ainsi que pour son savoir et ses conseils en RMN.

Pendant mes trois années de thèse, les membres du labo ont été d'un soutien essentiel et d'une aide primordiale.

Je remercie chaleureusement les permanents du laboratoire pour leur expérience et leur présence : Merci à Audrey Auffrant (pour ses conseils), Anne-Florence Eyssautier (pour toutes les discussions non chimiques essentielles pendant une thèse !), Yves Jean (pour les calculs orbitaux), Xavier Le Goff (qui a résolu très patiemment les structures RX !!), Corinne Gosmini (pour ses conseils et sa bonne humeur), Nicolas Mézailles (pour son aide et son enthousiasme), Louis Ricard (qui a également résolu très patiemment les structures RX !!), Martine Rouyer (pour les premiers papiers de thèse).

Je remercie énormément tous les étudiants avec qui j'ai travaillé, ri, et passé de très bons moments que ce soit au labo ou bien en dehors pendant mes trois années de thèse !

Merci à Stéphanie Labouille pour avoir permis la réalisation de la fin du cycle catalytique à l'or, pour ses nombreuses relectures et pour tous ses conseils.

Un très grand merci à Dr. Aurélien Moncomble pour ses calculs (très très longs !!) sur les tensions de cycles des macrocycles, sa grande disponibilité et son amitié.

Et merci à tous ceux qui ont fait partie ou bien font encore partie de la vie du labo ; tout d'abord les post-doc : Muriel Amatore, Fabrice Bisaro, François Jean-Baptiste dit Dominique, Irène Resa, Shanmugan Swaminathan ; les anciens thésards devenus docteurs : Guilhem Mora, Matthias Blug, Jeanne-Marie Begouin, Antoine Buchard, Christian Klemp, Eric Muller, Elina Payet ; et les futurs docteurs : Romaric Houdard, Aurélien Momin, Matthieu Demange, Sophie Carencu, Thi-Phuong-Anh Cao, Marie Fustier, Elsa Martinez-Arripe, Philippe Ribagnac, Hadrien Heuclin, Emmanuel Nicolas, Martin Corpet et Xian Qian.

Enfin, un très grand merci à ma Famille, qui m'a toujours aidée, entourée et soutenue dans mes choix.

Résumé

Cette thèse concerne la synthèse, la caractérisation et l'utilisation en catalyse de ligands à grand angle de morsure à base de phosphole.

La première partie de ce travail traite d'études effectuées autour d'un ligand rigide basé sur le squelette xanthène, le XDPP. Après avoir caractérisé le premier complexe hydrure d'or présentant des ligands phosphorés, nous avons tenté de comprendre le mécanisme de la silylation déshydrogénative catalysée avec des complexes cationiques d'or avec une étude combinée expérimentale et théorique. Enfin, l'étude de la réactivité du XDPP vis-à-vis de la protonation a été abordée.

Dans une deuxième partie, la synthèse diastéréosélective de composés à base de phospholes présentant un squelette hétéromacrocyclique flexible basé sur le squelette porphyrinoïque, les [16]-calix-[1]phosphaferrocène-[2]phosphole-[1]hétérocycle, a été réalisée. Les premières études d'électrochimie menées sur ces macrocycles, ont montré une activité rédox intéressante avec le stockage d'au moins deux électrons réversiblement. Les études de coordination des macrocycles ont permis de synthétiser des complexes thermodynamiques et cinétiques. Les premiers essais de chélation intracavité réalisés avec des métaux (Ag, Pd) révèlent un ligand pouvant jouer le rôle de ligand à grand angle de morsure.

Dans une dernière partie, le principe de fonctionnement d'une stratégie d'homologation et de pseudo-désymétrisation des phosphamétallocènes a été prouvé. Cette démarche pourrait permettre d'aboutir à la synthèse de macrocycles porphyrinogènes énantio purs. La synthèse de phosphines énantio pures basées sur le squelette phosphaferrocène présentant une certaine modularité a été réalisée.

Mots Clés : ligand à grand angle de morsure, phosphole, hydrure, or, mécanisme, macrocycle porphyrinogène, phosphamétallocène, coordination

Summary

This thesis deals with the synthesis, characterisation and catalytic applications of phosphole-containing ligands having wide bite angles.

The first section treats the chemistry of a rigid ligand (XDPP), which has phosphole substituents and a xanth-4,5-diyl backbone. After using XDPP to allow the synthesis and first X-ray characterisation of a gold hydride complex containing phosphine ligands, a mechanism for how these complexes catalyse the dehydrogenative silylation of alcohols is proposed on the basis of a combined experimental and computational study. Finally, a study of the deprotonation of XDPP is given.

The second describes the diastereoselective synthesis of [16]-calix-[1]phosphaferrocene-[2]phosphole-[1]heterocycles, a series of flexible porphyrinoid heteromacrocycles containing phosphole units. Preliminary electrochemical measurements show interesting redox activity which results from reversible localisation of at least two electrons upon the macrocycle periphery. Coordination chemistry studies have allowed both kinetically and thermodynamically favoured complexes to be prepared; initial studies of Ag and Pd complexes showing intracavity coordination indicate that the ligand has a very large bite angle.

In the final section, the concept of the "pseudodesymmetrisation" of dissymmetrically 2,5-diester- substituted phosphametalloenes is presented. Homologation strategies for the products, which could form the basis of a future route to enantiopure macrocycles, are given. The pseudodesymmetrisation methodology has also been used to allow the enantioconvergent synthesis of a modular class of phosphametalloene-phosphines to be achieved.

Keywords : wide bite- angle ligands, porphyrinogen macrocycles, coordination chemistry, phosphametalloene, phosphole, gold, hydride, mechanism.

Abréviations

18C6	18crown6 : 1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclooctadécane
Bu	<i>n</i> -butyle
Cp	cyclopentadiényle
Cp*	pentaméthylcyclopentadiényle
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene
DCM	dichlorométhane
DDQ	2,3-Dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone
DFT	Théorie de la Fonctionnelle de la Densité
DME	éthylène glycol diméthyléther
DMPLi	3,4-diméthylphospholure de lithium (DMPK : de potassium)
dppe	1,2-bis(diphénylphosphino)éthane
dppf	1,1'-bis(diphénylphosphino)ferrocène
dppp	1,3-bis(diphénylphosphino)propane
<i>ee</i>	excès énantiomérique
équiv. (ou eq.)	équivalent
éter	diéthyléther (sauf mention contraire)
Et	éthyle
Fc	ferrocényle
HOMO	orbitale la plus haute occupée doublement
<i>i</i> -Pr	<i>iso</i> -propyle
IR	spectroscopie Infra Rouge
LDA	lithium diisopropylamide
LUMO	orbitale la plus basse vacante
Mc	métallocène
Me	méthyle
Ment	(-)-menthyle
MS	Spectrométrie de Masse
OTf	triflate
Ph	phényle
ppm	parties par million
R_{Mc} et S_{Mc}	configurations absolues de la chiralité plane des métallocènes. ¹
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
Rc	ruthénocène
RX	Rayons X
TA	température ambiante
TBS	(<i>tert</i> -butyl)diméthylsilyle
<i>t</i> -Bu	<i>tertio</i> -butyle
TFA	acide trifluoroacétique
TfOH	acide trifluorométhanesulfonique
THF	tétrahydrofurane
TiPS	tri(<i>iso</i> -propyle)silyle
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -tétraméthyléthylènediamine
TMS	triméthylsilyle
TOF	Turn Over Frequency
TON	Turn Over Number
TS	état de transition

¹ Richer, J. *Compendium de Terminologie Chimique. Recommendations IUPAC.*; Tec et Doc, 1999.

Sommaire

Remerciements

Résumé / Abstract

Abréviations

Partie I. Rappels Bibliographiques

Chapitre I. Ligands phosphines bidentes à grands angles de morsure et introduction du cycle phosphole : Rappels Bibliographiques.....1

Partie II. Etudes autour du XDPP : Ligand bidente diphosphole à grand angle de morsure

Chapitre II. Etudes autour du XDPP : Etude Mécanistique de la réaction de silylation déshydrogénative en présence de ligands à grand angle de morsure et de complexes d'or (I) cationiques.....23

Partie III. Synthèse et étude de ligands diphosphole à grand angle de morsure basés sur un squelette porphyrinogène

Chapitre III. Les macrocycles porphyrinogènes : Rappels Bibliographiques.....82

Chapitre IV. Les macrocycles porphyrinogènes phosphorés, [16]-calix-[1]phosphamétalloène-[2]phosphole-[1]hétérocycle.....109

Chapitre V. Homologation des macrocycles et synthèse de phosphines chirales par désymétrisation.....155

Partie Expérimentale.....177

Annexe – Données Cristallographiques.....199

Annexe – Données Théoriques.....293

Le sommaire précisant le contenu de chaque chapitre est indiqué au début chacun d'entre eux.

Partie I.

Rappels Bibliographiques

Chapitre I.

**Ligands phosphines bidentes à grands angles de
morsure et introduction du cycle phosphole :**

Rappels Bibliographiques

Chapitre I.
Ligands phosphines bidentes à grands angles de morsure et
introduction du cycle phosphole :
Rappels Bibliographiques

Sommaire

I. Angle de morsure : définition, aspects géométrique et orbitalaire	2
1. Définition, aspect géométrique ⁹	2
2. Intérêt, influence de l'angle de morsure : aspect orbitalaire	3
a) Influence de l'angle dans les mécanismes : Première approche	3
b) Influence de l'angle dans les mécanismes : Addition Oxydante vs Elimination Réductrice	5
II. Effets stériques vs effets électroniques de l'angle de morsure des ligands dans les réactions catalytiques : explications et exemples.....	5
1. Effets stériques et électroniques : un équilibre délicat	5
2. Exemple : équilibre CO/éthène polymérisation vs alcoxycarbonylation de l'éthène	6
III. Le cycle phosphole et les ligands à grand angle de morsure	9
1. Le cycle phosphole : propriétés et synthèse	9
a) Propriétés : Aromaticité et Inversion du phosphore.....	9
b) Synthèse	12
c) Propriétés : Réactivité	15
2. Le ligand XDPP : combinaison de cycle phosphole et d'un ligand à grand angle de morsure	18
a) Conception du ligand XDPP I-21	18
b) Utilité du XDPP	19

Cette thèse concerne la synthèse et l'utilisation de ligands à grand angle de morsure en catalyse. La conception et la synthèse de ligands est au cœur de la recherche de nouvelles réactions et d'améliorations des réactions catalysées par des métaux de transition. Il existe des limites assez importantes liées au produit cible, dans le choix du métal, de la température, de la pression, et du substrat. Ainsi, un des principaux objectifs de l'amélioration des catalyses est souvent le travail autour du ligand.¹

Les ligands ont des propriétés électroniques,² stériques,³ de chiralité,⁴ et d'hémilabilité⁵ qui permettent de créer de nouveaux catalyseurs de manière réfléchie en jouant sur ces différents paramètres.⁶ De nombreuses méthodes permettent de déterminer les propriétés électroniques et stériques des ligands telles que les spectroscopies IR, RMN, les méthodes électrochimiques, les données thermodynamiques, les angles de cône ainsi que des méthodes de calculs.⁷ La plus connue de ces techniques afin de quantifier les paramètres électroniques et stériques est la mesure de l'angle de Tolman (ou angle de cône) pour les phosphines monodentes,^{2,3} adaptable difficilement aux phosphines bidentes.⁸

Afin de caractériser au mieux, les ligands bidentes chélates, un autre paramètre est à prendre en compte : l'angle de morsure du ligand.⁹

I. Angle de morsure : définition, aspects géométrique et orbitalaire

1. Définition, aspect géométrique⁹

La plus grande différence entre des ligands monodentes et bidentes est le squelette en pont qui conditionne la distance entre les deux atomes de phosphore donneurs. Cette distance, est modulée par la flexibilité du squelette du ligand. Pour les phosphines, l'angle P-M-P (ou angle de morsure) trouvé dans les complexes de métaux de transition, est un compromis entre la géométrie préférée du ligand bidentate et la géométrie préférée du centre métallique (Schéma I.1).

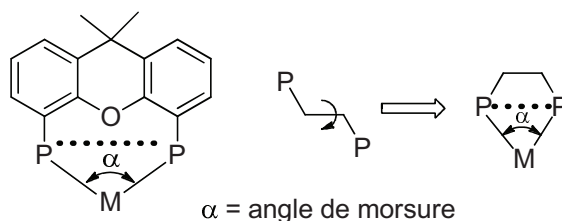


Schéma I.1. Définition de l'angle de morsure.

Si la géométrie préférée du ligand dépend principalement des contraintes imposées par le squelette en pont du ligand, elle est aussi influencée par des répulsions stériques entre les

¹ Van Leeuwen, P. W. N. M.; Kamer, P. C. J.; Reek, J. N. H.; Dierkes, P. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2741.

² Tolman, C. A. *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313.

³ Tolman, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2953.

⁴ Elschenbroich, C.; Salzer, A. *Organometallchemie*, 2nd ed. B. G. Teuber, Stuttgart, **1988**.

⁵ Braunstein, P.; Naud, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 680.

⁶ Kühl, O. *Can. J. Chem.* **2007**, *85*, 230.

⁷ Kühl, O. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 693.

⁸ a) Anton, D. R.; Crabtree, R. H. *Organometallics*, **1983**, *2*, 621. b) Niksch, T.; Görls, H.; Weigand, W. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 95.

⁹ Dierkes, P.; van Leeuwen, P. W. N. M. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 1519.

substituants présents sur les atomes de phosphores et sur le squelette. Quant au métal, l'angle de morsure préféré du métal est déterminé par les propriétés électroniques, la nature et le nombre d'orbitales d impliquées dans la formation des orbitales moléculaires et l'influence des co-ligands.

Un ligand formant un angle de morsure bien défini peut être utilisé pour stabiliser ou bien distordre des géométries du complexe. De cette manière, les mécanismes des réactions peuvent être modifiés en influençant l'état initial, l'état de transition et l'état final du complexe impliqué. Les ligands diphosphines permettent ainsi un contrôle de la régio et stéréosélectivité dans de nombreuses réactions catalytiques.

2. Intérêt, influence de l'angle de morsure : aspect orbitalaire

De nombreux exemples montrent que l'efficacité catalytique peut être liée à l'angle de morsure du ligand. Les premiers exemples d'influence de l'angle de morsure ont été décrits dans les réactions d'hydroformylation catalysées par un complexe de platine-étain-diphosphine¹⁰ ou dans les réactions de couplage d'organomagnésiens avec des composés halogénés catalysées par des complexes de platine.¹¹ Couramment, des corrélations entre l'angle de morsure des ligands et la sélectivité du catalyseur sont mises en évidence dans les réactions telles que l'hydroformylation catalysée au rhodium,¹² l'hydrocyanation catalysée au nickel¹³ ou bien la réaction de Diels-Alder catalysée au cuivre.¹⁴

a) Influence de l'angle dans les mécanismes : Première approche

Ces observations peuvent être expliquées en termes de diagramme énergétique et de niveaux d'énergie en liant l'angle de morsure du ligand avec les propriétés électroniques du centre métallique. Afin de s'abstraire des influences uniquement liées à l'encombrement stérique, des calculs ont été menés sur des structures simplifiées sans encombrement stérique. Les diagrammes de Walsh permettent de visualiser l'énergie des orbitales moléculaires d'un complexe en fonction de l'angle de morsure P-M-P (Schéma I.2).

¹⁰ a) Hayashi, T.; Kawabata, Y.; Isoyama, T.; Ogata, I. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1981**, *54*, 3438. b) Kawabata, Y.; Hayashi, T.; Ogata, I. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 462.

¹¹ a) Hayashi, T.; Konishi, M.; Kumada, M. *Tetrahedron Lett.* **1979**, *21*, 1871. b) Hayashi, T.; Konishi, M.; Kobori, Y.; Kumada, M.; Higuchi, T.; Hirotsu, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 158.

¹² a) Casey, C. P.; Whiteker, G. T.; Melville, M. G.; Petrovich, L. M.; Gavney, J. A.; Powell, D. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5535 et 10680. b) Kranenburg, M.; van der Burgt, Y. E. M.; Kamer, P. C. J.; van Leeuwen, P. W. N. M.; Goubitz, K.; Fraanje, J. *Organometallics* **1995**, *14*, 3081. c) Yamamoto, K.; Momose, S.; Funahashi, M.; Ebata, S.; Ohmura, H.; Komatsu, H.; Miyazawa, M. *Chem. Lett.* **1994**, 189.

¹³ a) Goertz, W.; Kamer, P. C. J.; van Leeuwen, P. W. N. M.; Vogt, D. *Chem. Commun.* **1997**, 1521. b) Kranenburg, M.; Kamer, P. C. J.; van Leeuwen, P. W. N. M.; Vogt, D.; Keim, W. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2177.

¹⁴ Davies, I. W.; Gerena, L.; Castonguay, L.; Senanayake, C. H.; Larsen, R. D.; Verhoeven, T. R.; Reider, P. J. *Chem. Commun.* **1996**, 1753.

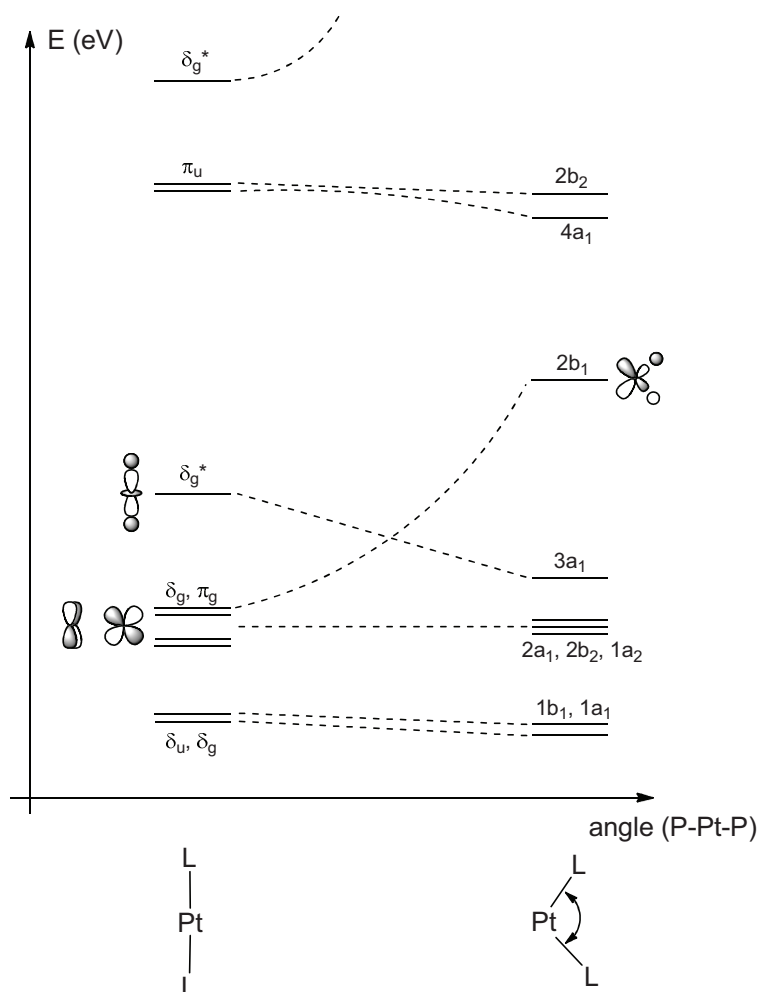


Schéma I.2. Diagramme de Walsh pour un complexe PtL_2 .

Un premier diagramme qualitatif calculé par l'équipe d'Otsuka,¹⁵ dans le cadre d'un complexe de platine, permet de comprendre la géométrie préférée dans les complexes L-Pt(0)-L et L-Pt(II)-L coordonné par des ligands σ . Dans le complexe d^{10} (Pt(0)), pour chacune des géométries, les 7 orbitales moléculaires¹⁶ les plus basses en énergie représentées du Schéma I.2 sont peuplées. Les sommes des énergies des orbitales peuplées pour les deux géométries possibles, linéaires et coudées, montrent que la géométrie préférée d'un ligand présent sur un Pt^0 est la géométrie linéaire plus basse en énergie que la géométrie coudée. Les conclusions sont opposées en ce qui concerne les Pt(II) : lorsque deux électrons sont supprimés de l'orbitale $2b_1$ fortement antiliante, le système possédant l'énergie la plus basse est alors le système coudé. Par conséquent, l'angle de morsure des ligands peut par exemple favoriser ou défavoriser un état d'oxydation du métal, avec tout ce que cela implique sur les propriétés catalytiques.

¹⁵ Otsuka, S. J. *Organomet. Chem.* **1980**, 200, 191.

¹⁶ Ces 7 orbitales peuplées proviennent des : 5 orbitales peuplées présentes sur le centre métallique d^{10} (5×2 électrons = 10 électrons) et d'une orbitale σ peuplée pour chaque ligand L (1×2 électrons = 2 électrons par ligand L) d'où il existe dans le complexe $(10 + 2 \times 2) \times 1/2 = 7$ orbitales remplies.

b) Influence de l'angle dans les mécanismes : Addition Oxydante vs Elimination Réductrice

L'équipe de Portnoy et Milstein¹⁷ a ainsi observé que l'addition oxydante des aromatiques chlorés sur un complexe chélate du type (P-P)Pd(0) est plus rapide avec des ligands à petits angles de morsure. Le résultat complémentaire a été obtenu par Brown et Guiry¹⁸ qui ont mis en évidence une augmentation de la vitesse de l'élimination réductrice des réactions de couplage des organomagnésiens catalysées par des complexes de palladium avec l'accroissement des angles de morsure des ligands impliqués.

De la même manière, Yamamoto et al.¹⁹ ont constaté que l'éthane est éliminé à partir du complexe [NiMe₂(dppp)], 46 fois plus rapidement que à partir du complexe [NiMe₂(dppe)]. Les ligands dppp et dppe ont respectivement des angles de morsures de 91 et 85°. Ces résultats peuvent être compris à partir du diagramme de Walsh présenté ci dessus.

L'efficacité des ligands tels que le dppf en catalyse provient du fait que le dppf peut adapter sa géométrie et son angle de morsure en fonction de l'étape réalisée par rotation des cycles cyclopentadiényles.²⁰

En conclusion, l'addition oxydante est favorisée par des ligands à faible angle de morsure, car les ligands augmentent l'énergie de la HOMO sur le centre (P-P)Pd(0). Tandis que les grands angles de morsure quant à eux, en diminuant la densité électronique sur le métal, favorisent l'élimination réductrice.

II. Effets stériques vs effets électroniques de l'angle de morsure des ligands dans les réactions catalytiques : explications et exemples

1. Effets stériques et électroniques : un équilibre délicat

Afin de tenter de rationaliser les effets des angles de morsure dans les réactions catalytiques, deux effets non orthogonaux reliés à l'angle de morsure peuvent être considérés:²¹

- *L'effet stérique de l'angle de morsure* lié aux interactions stériques ligand-ligand, ligand-substrat générées lorsque l'angle de morsure est modifié en changeant le squelette et en conservant les substituants identiques sur le phosphore. Lorsque l'angle de morsure change et que l'encombrement stérique est conservé sur les atomes de phosphore, automatiquement, les propriétés stériques sont modifiées. Du fait des interactions stériques, les énergies des états de transition peuvent changer et ainsi modifier l'activité et la sélectivité de la réaction.
- *L'effet électronique de l'angle de morsure* est associé aux modifications électroniques du centre catalytique liées à l'angle de morsure.²² Ceci peut être décrit comme un effet orbitalaire, puisque l'angle de morsure détermine l'hybridation du métal et donc les énergies des orbitales et la réactivité. Cet effet peut modifier la stabilisation ou la déstabilisation de l'état initial, final ou bien de l'état de transition d'une réaction.

¹⁷ Portnoy, M.; Milstein, D. *Organometallics* **1993**, 12, 1665.

¹⁸ Brown, J. M.; Guiry, P. J. *Inorg. Chim. Acta* **1994**, 220, 249.

¹⁹ Kohara, T.; Yamamoto, T.; Yamamoto, A. J. *Organomet. Chem.* **1980**, 192, 265.

²⁰ Avent, A. G.; Bedford, R. B.; Chaloner, P. A.; Dewa, S. Z.; Hitchcock, P. B. J. *Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 4633.

²¹ Freixa, Z.; van Leeuwen, P. W. N. M. *Dalton Trans* **2003**, 1890.

²² Dierkes, P.; van Leeuwen, P. W. N. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans* **1999**, 1519.

Ces deux effets différents par nature ont la même origine et existent tout deux quelque soit les processus. Les distinguer est délicat. Certaines réactions étudiées permettent une certaine rationalisation des résultats en ces termes. Par exemple,²¹ l'équipe de Van Leeuwen a étudié les effets électroniques, orbitaux et stériques sur diverses réactions telles que l'hydroformylation, l'hydrocyanation ou encore la copolymérisation CO/éthène. En ce qui concerne l'hydroformylation, les effets stériques entre le ligand et le substrat joueraient un rôle dans la détermination de la sélectivité de la réaction catalysée au rhodium. Tandis que les effets électroniques de l'angle de morsure joueraient un rôle dans l'activité de la catalyse.

2. Exemple : équilibre CO/éthène polymérisation vs alcoxycarbonylation de l'éthène

Une autre des manifestations étonnantes de la dépendance des réactions catalytiques vis-à-vis de l'angle de morsure des diphosphines chélatantes est le subtil équilibre entre CO/alcène copolymérisation et l'alcoxycarbonylation des alcènes (Schéma I.3).²³

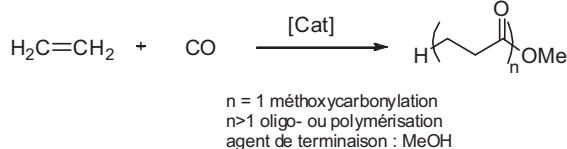


Schéma I.3. Polymérisation vs alcoxycarbonylation.

En effet, le propanoate de méthyle (produit de la méthoxycarbonylation de l'éthène) est le produit le plus petit possible lors de la coréaction de CO/éthène. Ainsi, le contrôle de la sélectivité entre copolymérisation et alcoxycarbonylation implique un ajustement fin des vitesses entre la propagation de chaîne et le transfert de chaîne. Ceci peut être contrôlé en modifiant le ligand.

• Monophosphine vs diphosphines ?

Le changement de sélectivité entre l'alcoxycarbonylation et la polymérisation lors du changement entre monophosphine et diphosphines a été rationalisé tout d'abord en termes d'angle interphosphine.²⁴

Avec les monophosphines, une orientation *trans* des phosphines est favorisée pour des raisons stériques en considérant les intermédiaires de la réaction. Une isomérisation *cis-trans* peut se dérouler et ainsi les nouvelles espèces formées s'opposent à d'autres insertions ou bien à la prolongation de chaîne. Ainsi, le complexe de palladium acyle peut alors terminer sa propagation par une alcoololyse.²⁵ Ainsi, l'équilibre *cis-trans* se perçoit par la tendance à former des oligomères.

D'un autre côté, lorsque des *cis*-diphosphines sont utilisées, la chaîne grandissante et le monomère sont en position *cis* qui est la position la plus favorable pour les réactions d'insertions. Ainsi, les diphosphines avec des angles de morsure d'environ 90° tel que la dppp stabilisent l'état de transition pour les réactions d'insertion et donc favorisent la propagation de chaîne. Ceci

²³ Van Leeuwen, P. W. N. M.; Kamer, P. C. J.; Reek, J. N. H. Dierkes, P. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2741.

²⁴ Drent, E.; Broekhoven, J. A. M.; Doyle, M. J. *Organomet. Chem.* **1991**, *417*, 235.

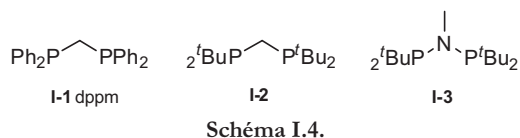
²⁵ a) Del Rio, I.; Claver, C.; van Leeuwen, P. W. N. M. *Eur J. Inorg. Chem.* **2001**, 2719. b) Verspui, G.; Moiseev, I. I.; Sheldon, R. A. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *586*, 196.

explique aussi la meilleure activité et sélectivité du polymère avec la dppp comparé aux monophosphines.

- *Comment favoriser la polymérisation ?*

Afin d'orienter la réaction vers la formation de polycétones, le concept qui prévalait initialement était que des ligands présentant des squelettes flexibles avec un grand angle de morsure accélèrent les étapes de migration et donc la catalyse. Bien que les effets électroniques de l'angle de morsure jouent un rôle important dans l'activité et la sélectivité de la polymérisation, les effets stériques sont tout aussi importants et pourraient même surpasser les effets électroniques. D'après les recherches récentes, le paramètre clé semble être l'encombrement total de la diphosphine cis.²⁶

Egalement, pendant longtemps, il a été admis que les ligands présentant un seul carbone en pont des deux phosphines tels que les dérivés de la dppm **I-1** n'étaient pas actifs en polymérisation (Schéma I.4). Or, il a été observé que les ligands **I-2** et **I-3** (Schéma I.4) présentant toujours un atome en pont mais des groupements bien plus encombrants sur les phosphores donnaient des catalyseurs très actifs en polymérisation tandis que la dppm n'était effectivement pas active dans ce processus.²⁶



Il semblerait donc que ni l'angle de morsure, ni la flexibilité du squelette ne soient des paramètres pertinents pour conduire à la formation de polymères. En revanche, l'encombrement stérique autour du palladium permet d'orienter la réactivité des étapes d'insertion et de terminaison.

- *Comment favoriser la formation de propanoate de méthyle ?*

La réaction s'oriente vers la formation de propanoate de méthyle en introduisant des modifications stériques sur le ligand tout en conservant un squelette propane.

En utilisant des ligands tels que le dtbpp **I-4** (Schéma I.5), un ligand bidente dont les groupements *tert*-butyle remplacent les phényles des dppp, la sélectivité de la réaction est complètement modifiée en passant de la polymérisation avec les groupements phényles à la formation de propanoate de méthyle avec les groupements *t*Bu.²⁷ La sélectivité et la vitesse ont été améliorées en élargissant un peu le squelette du catalyseur avec l'emploi d'un squelette xylène **I-5**.²⁸ A partir de ces résultats, on peut démontrer la sensibilité du catalyseur à l'effet chélatant et à l'effet électronique d'angle de morsure.

²⁶ a) Bianchini, C.; Lee, H. M.; Meli, A.; Oberhauser, W.; Peruzzini, M.; Vizza, F. *Organometallics* **2002**, 21, 16. b) Cavinato, G.; Facchetti, S.; Toniolo, L. *J. Mol. Catal. A* **2010**, 333, 180. c) Nakamura, A.; Ito, S.; Nozaki, K. *Chem. Rev.* **2009**, 109, 5215. d) Bianchini, C.; Giambastiani, G.; Luconi, L.; Meli, A. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, 254, 431.

²⁷ a) Pugh, R. I.; Drent, E. *Adv. Synth. Catal.* **2002**, 344, 837. b) Drent, E.; Kragtwijk, E. Eur. Pat. Appl., EP495, 548, **1992** (to Shell) (Chem. Abstr. 1992, 117, 150569)

²⁸ a) Eastham, G. R.; Tooze, R. P.; Wang, X. L.; Whiston, K. World Pat., 96/19434, **1996** (to ICI). b) Clegg, W.; Eastham, G. R.; Elsegood, M. R. J.; Tooze, R. P.; Wang, X. L.; Whiston, K. *Chem. Commun.* **1999**, 1877. c) Fanjul, T.; Eastham, G.; Fey, N.; Hamilton, A.; Orpen, A. G.; Pringle, P. G.; Waugh, M. *Organometallics* **2010**, 29, 2292.

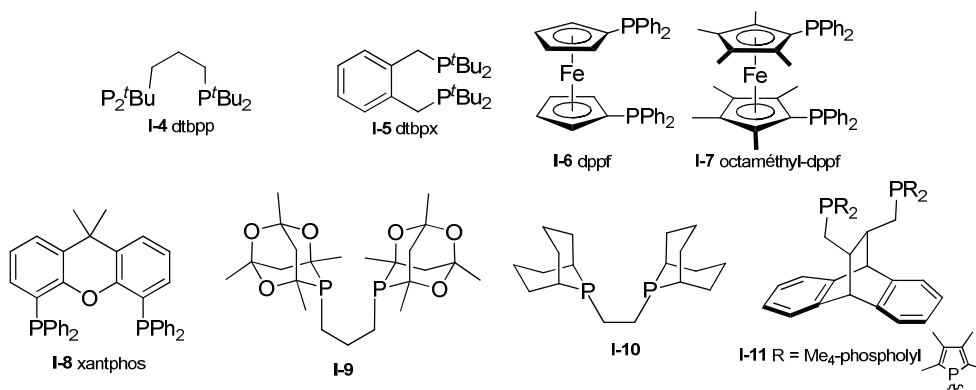


Schéma I.5.

Ces résultats sont très sensibles à la présence sur les atomes de phosphore de groupements très encombrants ou bien en position alpha sur le squelette. Un autre exemple dans lequel la substitution du squelette permet une augmentation à la fois de l'encombrement stérique et de la sélectivité, est donné par la dppf **I-6** et l'octaméthyl-dppf **I-7**.²⁹ La dppf (angle de morsure 96°) forme des oligomères tandis que l'octaméthyl-dppf (angle de morsure 101°) donne le propanoate de méthyle sélectivement. De manière surprenante, le xantphos **I-8** n'a aucune activité dans cette réaction, puisqu'il est capable de former les complexes *trans*, qui ne sont pas réactifs dans cette réaction, puisque les réactions d'insertion demandent une disposition *cis* du fragment insaturé et du groupement migrant.³⁰

Des phosphines très encombrées telles que **I-9**³¹ **I-11**³² **I-10**³³, ont permis la synthèse de propanoate de méthyle ou bien de mélanges d'oligomères avec des rendements de modérés à élevés.

- *Géométrie et encombrement du ligand vs réactivité distincte*

Le *trans*-anthracène **I-11** (Schéma I.5) dont les groupements phosphorés sont des phospholes est sélectif de la copolymérisation tandis que l'analogue phosphine PPh₂ donne principalement du propanoate de méthyle. D'après les auteurs, cette chimiosélectivité peut refléter la capacité des phospholes à protéger ainsi la position apicale du complexe de palladium de la terminaison de chaîne via un processus associatif.³²

Ainsi, les phospholes peuvent aussi jouer un rôle important d'encombrement stérique ou bien de flexibilité, ce qui peut être intéressants pour des catalyseurs.

²⁹ Gusev, O. V. ; Kalsin, A. M.; Peterleitner, M. G.; Petrovskii, P. V.; Lyssenko, K. A.; Akhmedov, N. G.; Bianchini, C.; Meli, A.; Oberhauser, W. *Organometallics* **2002**, 21, 3637.

³⁰ a) Kamer, P. C. J. ; van Leeuwen, P.W. N. M.; Reek, J. N. H. *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 895. b) Zuideveld, M. A. ; Swennenhuis, B. H. G. ; Boele, M. D. K.; Guari, Y.; van Strijdonck, G. P. F.; Reek, J. N. H.; Kamer, P. C. J.; Goubitz, K.; fraanje, J.; Lutz, M. ; Spek, A. L. ; van Leeuwen, P. W. N. M. *J. Chem. Soc., Dalton trans.* **2002**, 2308. c) Yin, J. Buchwald, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 6043.

³¹ Pugh, R. I. ; Drent, E. ; Pringle, P.; G. *Chem. Commun.* **2001**, 1476.

³² Doherty, S. ; Robin, E. G. ; Knight, J. G.; Newman, C. R.; Rhodes, B.; Champkin, P. A.; Clegg, W. *J. Organomet. Chem.* **2001**, 640, 182.

³³ Drent, E. ; Kragtewijk, E. ; Pello, D. H. L. Eur Pat. EP495547, **1992** (to Shell). B) Drent, E. ; Pello, D. H. L. ; Suykerbuyk, J. C. L. J.; van Gogh, J. B. World Pat. 5354, **1994** (to Shell).

III. Le cycle phosphole et les ligands à grand angle de morsure

Les phospholes sont obtenus par substitution formelle d'un atome de carbone d'un cyclopentadiène par un atome de phosphore. De nombreuses applications des phospholes sont connues dans des domaines tels que la catalyse, les matériaux moléculaires,³⁴ et récemment en médecine.³⁵ Les cycles phospholes révèlent à la fois la présence d'un caractère partiellement diénique et d'un caractère faiblement aromatique. Le contrôle des réactivités différentes de ces deux facettes des cycles phospholes peut permettre d'exploiter leur potentiel comme une source de nouveaux ligands.

1. Le cycle phosphole : propriétés et synthèse

a) Propriétés : Aromaticité et Inversion du phosphore

• Paramètres géométriques

La géométrie préférée pour les phospholes correspond à un phosphore pyramidal entouré par un système diénique dans lequel l'alternance des longueurs de liaisons est respectée.³⁶

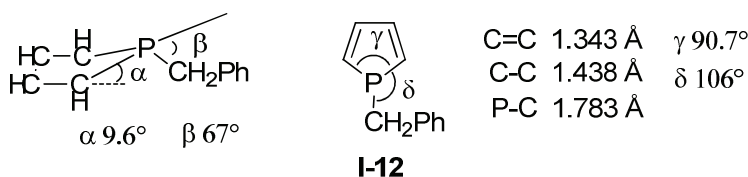


Schéma I.6. Structure du 1-benzylphosphole.

Par exemple, en ce qui concerne le 1-benzyl-phosphole **I-12** (Schéma I.6),³⁷ l'analyse par diffraction des rayons X montre que le phosphore est bien pyramidal et que la somme des angles autour de l'atome de phosphore est de 302.7°. Par ailleurs, une délocalisation électronique au sein du cycle phospholes est suggéré par le raccourcissement des liaisons P-C simples (1.78 Å contre 1.84 Å pour une liaison PC simple classique). Cependant, la différence importante des longueurs relatives des liaisons intracycliques CC tend à montrer que cette délocalisation est faible. Les données géométriques montrent une légère aromaticité du cycle phosphole.

³⁴ a) Fadhel, O. ; Gras, M. ; Lemaitre, N. ; Deborde, V. ; Hissler, M. ; Geffroy, B. ; Réau, R. *Adv. Mat.* **2009**, *21*, 1261. b) Lemaitre, N. ; Geoffroy, B. ; Fadhel, O. ; Hissler, M. ; Réau, R. in *White electroluminescent organic diodes based on molecules derived from phosphole*, France **2008**. c) Joly, D. ; Tondelier, D. ; Deborde, V. ; Geoffroy, B. ; Hissler, M. ; Réau, R. *New. J. Chem.* **2010**, *34*, 1603.

³⁵ a) Urig, S. ; Fritz-Wolf, K. ; Réau, R. ; Herold-Mende, C. ; Toth, K. ; Davioud-Charvet, E. ; Becker, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1881. b) Viry, E. ; Battaglia, E. ; Deborde, V. ; Muller, T. ; Réau, R. ; Davioud-Charvet, E. ; Bagrel, D. *Chem. Med. Chem.* **2008**, *3*, 1667. c) Becker-Brandenburg, K. ; Davioud-Charvet, E. ; Deborde, V. ; Réau, R. ; Schirmer, R. H. ; Herold-Mende, C. in *Phosphole derivatives complexed with metals, and pharmaceutical uses*, France, **2006**.

³⁶ a) Mathey, F. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 429. b) Mathey, F. ; Fischer, J. ; Nelson, J. H. *Structure and Bonding* **1983**, *55*, 153. c) Mathey, F. *Phosphorus-Carbon Heterocyclic Chemistry: the rise of a new domain*, Pergamon press, Amsterdam, **2001**, p. 219.

³⁷ Coggon, P. ; McPhail, A. T. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 1888.

- Aromaticité et Pyramidalité

Le cycle phosphole est faiblement aromatique par rapport aux hétérocycles à 5 chaînons tels que le pyrrole, thiophène et furane. Les calculs d'énergies de stabilisation aromatique (ASE) montrent une énergie de stabilisation aromatique bien plus faible pour le phosphole (3.2 kcal/mol) que pour le furane, le thiophène et le pyrrole (respectivement 14.8 kcal/mol, 18.6 kcal/mol et 20.6 kcal/mol).³⁸

La faible aromaticité du phosphole provient de la pyramidalité de l'atome de phosphore. La stabilisation apportée par la délocalisation électronique ne compense pas l'augmentation de l'énergie de tension du cycle associée à la planarisation.³⁹ En moyenne, les phospholes pyramidaux ont approximativement 42% de l'aromaticité du pyrrole et leurs analogues plans ont une aromaticité estimée à 108% de l'aromaticité du pyrrole.⁴⁰ Les phospholes porteurs de groupements encombrants qui imposent une augmentation de la planéité induisent une stabilisation due au recouvrement accru de la paire libre du phosphore avec le système diénique. Ils sont plus prompts à des substitutions électrophiles⁴¹ et moins réactifs vis-à-vis des cycloadditions que leurs analogues pyramidaux.

La stabilisation associée aux phospholes plans signifie de plus que les barrières d'inversion sont plus faibles pour des phospholes classiques que pour des phosphines classiques d'environ 15-20 kcal/mol (Schéma I.7). La valeur de la barrière d'inversion calculée entre le cycle phosphole et son analogue saturé permet de montrer que celle-ci est de 16 kcal/mol pour le cycle phosphole et de 36 kcal/mol pour le dérivé saturé.⁴² L'énergie d'activation plus faible pour le cycle phosphole peut s'expliquer par la stabilisation importante de l'état de transition plan lors de l'inversion du phosphore.⁴³

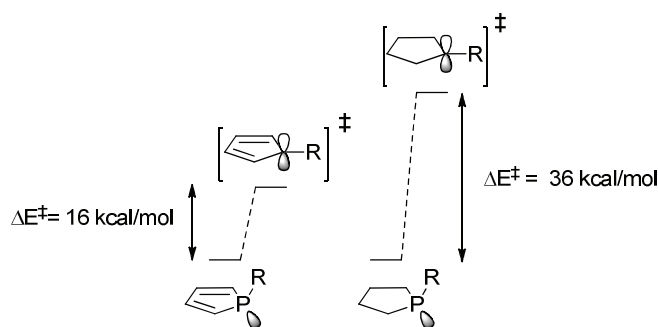


Schéma I.7. Comparaison de la barrière d'inversion d'un phosphole et d'un phospholane.

³⁸ Cyranski, M. K.; Krygowski, T. M.; Katritzky, A. R.; Schleyer, P. V. J. *Org. Chem.* **2002**, 67, 1333.

³⁹ Nyulaszi, L. *Chem. Rev.* **2001**, 101, 1229.

⁴⁰ Alkorta, I.; Zborowski, K.; Elguero, J. *Struct. Chem.* **2006**, 17, 13.

⁴¹ Keglevich, G.; Chuluunbaatar, T.; Dajka, B.; Dobo, A.; Szollosy, A.; Toke, L. J. *Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **2000**, 2895.

⁴² a) Egan, W.; Tang, R.; Zon, G.; Mislow, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 6205. b) Egan, W.; Tang, R.; Zon, G.; Mislow, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 92, 1442. c) Pelzer, S.; Wichmann, K.; Wesendrup, R.; Schwerdtfeger, P. *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106, 6387. d) Nyulaszi, L. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 586.

⁴³ Une discussion de ce point est effectuée dans : Thoumazet, C. ; Grützmacher, H. ; Deschamps, B. ; Ricard, L. ; Le Floch, P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 3911.

Ainsi, une donnée à prendre en compte dans la conception de nouveaux ligands est le fait que des ligands phospholes chiraux sur le phosphore sont normalement inversibles à température ambiante.

- Schéma de substitution et Aromaticité

Nyulaszi et al. a montré par calculs que l'aromaticité d'un phosphole augmente avec la diminution de la pyramidalité du phosphore.^{44,48} Cette diminution de la pyramidalité peut être obtenue si l'atome de phosphore est substitué des groupements π -accepteurs, comme par exemple BH_2 ce qui conduit à une somme des angles au phosphore de 337.7° ,⁴⁵ ou bien lorsqu'il est entouré de substituants très encombrés comme le 2,4,6-tri-tert-butyl-phényl avec un angle au phosphore de 331.7° .⁴⁶ Ainsi, la nature des substituants sur le phosphore peut déterminer l'amplitude du recouvrement entre les systèmes diéniques et la liaison P-R exocyclique. Ce recouvrement exocyclique joue un rôle important dans le caractère aromatique du cycle phosphole.⁴⁷

Le degré d'hyperconjugaison est plus influencé par l'électronégativité du substituant de l'atome de phosphore que par les effets de conjugaison, qui sont plus faibles compte tenu de la quasi orthogonalité des substituants du phosphore par rapport au système π du butadiène.⁴⁸ Les groupements donneurs d'électrons tels que les liaisons P-P ($\chi_{\text{Pauling}}(\text{P}) = 2.5$ vs $\chi_{\text{Pauling}}(\text{C}) = 2.1$) dans les 1,1'-biphosphole confèrent une aromaticité plus importante que des substituants présentant des atomes de carbone,⁴⁹ tandis que les groupements attracteurs d'électrons,^{50,48} génèrent quant à eux un caractère $4\pi\text{e}$ antiaromatique qui résulte d'une augmentation de la charge positive sur le phosphore. Une telle augmentation de l'antiaromaticité amène donc une réactivité plutôt tournée vers la réactivité des diènes avec les réactions de cycloadditions, et d'addition 1,4 possibles. Cet effet est à prendre en compte lorsque les phospholes sont coordonnés à des métaux fortement électrophiles.

Les substituants sur les carbones du cycle phosphole affectent profondément les propriétés électroniques du système. Des calculs ont montré que la substitution des carbones en α du phosphore par des groupements tels que des phényles ou bien des vinyles permettent de créer une forte conjugaison avec le système diénique, ce qui a pour conséquence de baisser l'aromaticité du cycle suite à une diminution de l'intervention des électrons de la liaison P-R.⁵¹

⁴⁴ a) Dransfeld, A.; Nyulaszi, L.; Schleyer, P. V. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4413. b) Nyulaszi, L. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 586.

⁴⁵ Delaere, D.; Dransfeld, A.; Nguyen, M. T.; Vanquickenborne, L. G. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 2631.

⁴⁶ a) Nyulaszi, L. *Tetrahedron* **2000**, *56*, 79. b) Cloke, F. G. N.; Hitchcock, P. B.; Hunnabell, P.; Nixon, J. F.; Nyulaszi, L.; Niecke, E.; Thelen, V. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1083.

⁴⁷ a) Mattmann, E.; Mathey, F.; Sevin, A.; Frison, G. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1208. b) Schafer, W.; Schweig, A.; Mathey, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 407. c) Mattmann, E.; Simonutti, D.; Ricard, L.; Mercier, F.; Mathey, F. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 755. d) Delaere, D.; Pham-Tran, N. N.; Nguyen, M. T. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *383*, 138. e) Nyulaszi, L.; Holloczki, O.; Lescop, C.; Hissler, M.; Réau, R. *Org. Biomol. Chem.* **2006**, *4*, 996.

⁴⁸ Mattmann, E.; Mathey, F.; Sevin, A.; Frison, G. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1208.

⁴⁹ a) Fadhel, O.; Szieberth, D.; Deborde, V.; Lescop, C.; Nyulaszi, L.; Hissler, M.; Réau, R. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 4914. b) Fave, C.; Hissler, M.; Karpati, T.; Rault-Berthelot, J.; Deborde, V.; Toupet, L.; Nyulaszi, L.; Réau, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6058.

⁵⁰ Mucsi, Z.; Keglevich, G. *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 4765.

⁵¹ Delaere, D.; Nguyen, M. T.; Vanquickenborne, L. G. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 838.

Des études sur les substituants des 2-phényl,⁵² 2-pyridyl,⁵¹ 2-thiophényl^{51, 53} et le 2-phospholyl^{51, 54} montrent que pour les 2- et 2,5- phospholes substitués, le caractère aromatique du cycle diminue dans l'ordre H>pyridyl>thiophényl, avec des substituants montrant un effet plus prononcé sur la HO que sur la BV. Une telle substitution de la partie diène des phospholes par des groupements 2,5-aryl diminue normalement la tendance du phosphole à réagir selon les réactions de cycloaddition et apporte ainsi une stabilité plus importante.

b) Synthèse

Trois grandes méthodes de synthèses de phospholes sont le plus souvent rencontrées.

- Synthèse de McCormack : à partir d'un diène

Une stratégie qui prend le squelette carboné comme motif de base a été élaborée initialement par l'équipe de Hocking.⁵⁵ Les cycloadditions [4+1] des diènes appropriés avec une phosphine dihalogénée donnent les phospholènes dihalogénés qui subissent alors une double déhydrohalogénéation dans certaines conditions pour former les phospholes (Schéma I.8). Dans cette procédure, la dichlorophénylphosphine réagit avec le 1,4-diphényl-1,3-butadiène à une température de 222°C selon la réaction d'addition de McCormack, suivi d'une élimination spontanée de HCl.⁵⁶ Ainsi, le TPP **I-13**⁵⁷ de même que le PPP **I-14**⁵⁸ ont été formés en une seule étape avec de bons rendements (66% et 40 % respectivement).

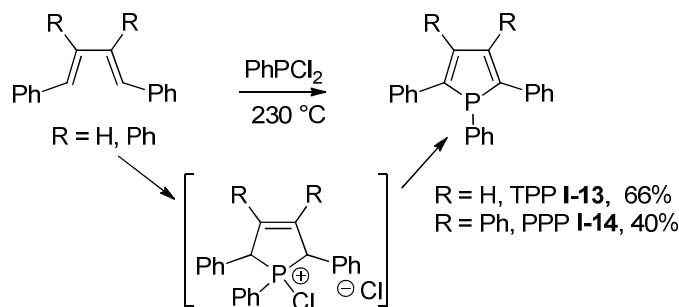


Schéma I.8. Synthèse du TPP **I-13** et du PPP **I-14**.

L'abaissement de la température de réaction est nécessaire pour les phospholes moins robustes. L'amélioration la plus importante a été apportée par l'équipe de Mathey⁵⁹ en réalisant une déshydrohalogénéation du sel de phospholénium dihalophosphol-3-ènes (Schéma I.9) préparé selon les procédures de Quin,⁶⁰ avec une amine tertiaire à température ambiante dans le dichlorométhane avec des bases très peu nucléophiles telles que la N-méthylimidazole ou la 2-

⁵² Delaere, D.; Dransfeld, A.; Nguyen, M. T.; Vanquickenborne, L. G. *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 2631.

⁵³ Hay, C.; Hissler, M.; Fischmeister, C.; Rault-Berthelot, J.; Toupet, L.; Nyulaszi, L.; Réau, R. *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 4222.

⁵⁴ Delaere, D.; Nguyen, M. T.; Vanquickenborne, L. G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, 4, 1522.

⁵⁵ Campbell, I. G. M.; Cookson, R. C.; Hocking, M. B. *Chem. Ind. (London)* **1962**, 359.

⁵⁶ McCormack, W. B. U. S. Patent 2663736 & 2663737 **1953**.

⁵⁷ B. Lukas, R. M. G. Roberts, J. Silver, A. S. Wells, J. *Organomet. Chem.* **1983**, 256, 103.

⁵⁸ Campbell, I. G. M.; Cookson, R. C.; Hocking, M. B. *J. Chem. Soc.* **1965**, 2184.

⁵⁹ a) Mathey, F. *C. R. Acad. Sci., Serie C* **1969**, 269, 1066. b) Mankowski-Favelier, R.; Mathey, F. *Bull. Soc. Chim. Fr* **1970**, 107, 4433.

⁶⁰ Quin, L. D.; Gratz, J. P.; Barket, T. P. *J. Org. Chem.* **1968**, 33, 1034.

méthylpyridine,⁶¹ étape qui s'opérait jusqu'alors au reflux de benzène avec une base forte (DBU). Ces réactions ont de bons rendements (75-85%). Les groupements 3-ester sont tolérés mais peu de phospholes fonctionnels ont été obtenus selon cette voie.^{61e}

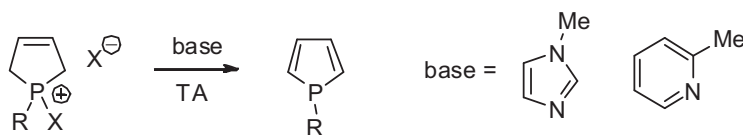


Schéma I.9. Synthèse de phosphole par déshydrohalogénéation d'un sel de phospholénium.

- Addition d'une phosphine sur une diène

L'équipe de Märkl a élaboré en 1967 une méthode de synthèse basée sur le motif diène comme motif de départ, suivie d'une double addition de Michaël d'une phosphine primaire (Schéma I.10). Cette méthode de synthèse⁶² est peu utilisée car les sources de phosphore -RPH₂, RP(TMS)₂, RP(CH₂OH)₂- possèdent des caractéristiques assez déplaisantes (mauvaise odeur, toxicité, haute sensibilité à l'air). De plus les rendements sont plutôt modérés (30% à 90%). La réaction peut être catalysée par BuLi, PhLi, CuCl, KOH, AIBN.⁶²

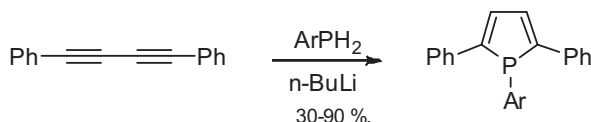


Schéma I.10. Synthèse proposée par Märkl.

Cette synthèse est particulièrement adaptée aux phospholes encombrés dont la stabilité facilite leur séparation par chromatographie. La synthèse d'un phosphole encombré, le di-*tert*-butyl-phosphole a été obtenu par cette méthode au laboratoire par Carmichael et Mathey.⁶³ Par cette méthode, un dérivé atropoisomère du TPP **I-13** a pu également être préparé.^{65a} L'équipe de Mislow a réalisé en suivant la même procédure des phospholes dissymétriques.⁶⁴ Ogasawara et Hayashi ont synthétisé des phospholes asymétriques par cette méthode.⁶⁵

- Synthèse à partir de métallacycle

Les cycles phospholes peuvent également être synthétisés par métathèse avec des métallacycles composés de métaux tels que le Zr, ou encore le Ti (Schéma I.11). Cette voie de synthèse est la plus utilisée et la plus versatile.

⁶¹ a) Breque, A.; Mathey, F.; Savignac, P. *Synthesis* **1981**, 983. b) Quin, L. D.; Mesch, K. A.; Orton, W. L. *Phosphorus Sulfur and Silicon* **1982**, 12, 161. c) Märkl, G.; Seidl, E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1983**, 22, 57. d) Roberts, R. M. G.; Wells, A. S. *Inorg. Chim. Acta* **1986**, 112, 171. e) Mathey, F. *Chem. Rev.* **1988**, 88, 429.

⁶² Märkl, G.; Potthast, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1967**, 6, 86.

⁶³ Carmichael, D.; Ricard, L.; Mathey, F. J. *Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1167.

⁶⁴ Egan, W.; Tang, R.; Zon, G.; Mislow, K. J. *Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 6205.

⁶⁵ a) Ogasawara, M.; Ito, A.; Yoshida, K.; Hayashi, T. *Organometallics* **2006**, 25, 2715. b) Ogasawara, M.; Nagano, T.; Yoshida, K.; Hayashi, T. *Organometallics* **2002**, 21, 3062. c) Ogasawara, M.; Yoshida, K.; Hayashi, T. *Organometallics* **2001**, 20, 1014.

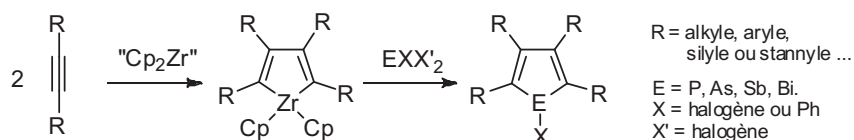


Schéma I.11. Synthèse de phospholes à l'aide de complexes de zirconium.

Les diènes dianioniques⁶⁶ peuvent être préparés avec du Li,⁶⁷ Zr,⁶⁸ Ti⁷⁰ ou avec d'autres dimérisation réductrice⁶⁶ des alcynes faisant intervenir des métaux de transition. Les systèmes au Ti montrent une bonne compatibilité avec de nombreux groupements fonctionnels (par exemple, alcynes primaires, esters) mais les synthèses par couplage réducteur d'alcynes avec le Zr sont largement plus employées.⁶⁹ Matano et al. ont ainsi synthétisé avec des complexes de Ti des phospholes présentant des groupements en alpha tels que les esters (Schéma I.12).⁷⁰

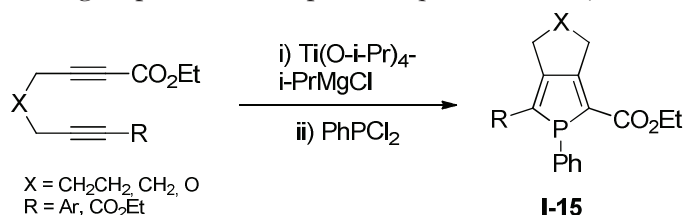


Schéma I.12. Synthèse de nouveaux phospholes à l'aide de complexes de Ti(II).

Les diynes peuvent aussi être utilisées afin d'imposer une certaine substitution au produit mais des alcynes dissymétriques peuvent de même être couplées aux centres zirconium et titane avec une régiochimie pouvant être prévue. Par exemple, les groupements encombrés⁷¹ ou bien silylés⁷² sont préférentiellement sur les carbones liés au métal. Des techniques afin de synthétiser des phospholes substitués dissymétriques à partir d'un métallacycle de zirconium sont aussi élaborées.⁷³ Sauf si le métallacycle est extrêmement encombré,⁷⁴ il peut réagir directement selon une réaction de métathèse avec des phosphines dihalogénées pour donner les phospholes correspondants. Les bromophosphines donnent souvent des phosphinations plus propres que leurs analogues chlorés.^{74a} Utiliser PX_3 à la place de PRX_2 , permet de synthétiser directement des phospholes halogénés, difficiles par d'autres méthodes.^{75, 74a} Ces méthodes sont adaptées à la synthèse de produits sophistiqués tels que les phospholes **I-15**, ou encore les 2,5-dithiophène-phospholes.

⁶⁶ Xi, Z. F. *Acc. Chem. Res.* **2011**, *43*, 1342.

⁶⁷ a) Leavitt, F. C.; Manuel, T. A.; Johnson, F. J. *Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 3163. b) Braye, E. H.; Caplier, I.; Hubel, W.; J. *Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 4406.

⁶⁸ a) Nugent, W. A.; Thorn, D. L.; Harlow, R. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2788. b) Negishi, E.; Cederbaum, F. E.; Takahashi, T. *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 2829.

⁶⁹ Crassous, J.; Réau, R. *Dalton Trans.* **2008**, 6865.

⁷⁰ Matano, Y.; Miyajima, T.; Nakabuchi, T.; Matsutani, Y.; Imahori, H. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 5792.

⁷¹ Nief, F.; Turcitu, D.; Ricard, L. *Chem. Commun.* **2002**, 1646.

⁷² Westerhausen, M.; Digeser, D. H.; Guckel, C.; Noth, H.; Knizek, J.; Ponikvar, W. *Organometallics*, **1999**, *18*, 2491.

⁷³ Spence, R. E. V.; Brown, S. J.; Harrison, D. G.; Wang, Q. in *Progress to prepare bridged phosphole cyclopentadienyl compounds*, Canada. b) Buzin, F. X.; Nief, F.; Mathey, F.; Malinge, J.; Deschamps, E.; Deschamps, B. in *Bridged biphospholes and metallocenes prepared therefrom*, France. c) Hydrio, J.; Gouygou, M.; Dallemer, F.; Daran, J. C.; Balavoine, G. G. A. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *595*, 261.

⁷⁴ a) Sava, X.; Mézailles, N.; Maigrot, N.; Nief, F.; Ricard, L.; Mathey, F.; Le Floch, P. *Organometallics* **1999**, *18*, 4205. b) Turcitu, D.; Nief, F.; Ricard, L. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 4916.

⁷⁵ Fagan, P. J.; Nugent, W. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2310.

c) *Propriétés : Réactivité*

- Fonctionnalisation sur le phosphore
- Clivage alcalin : utilisation d'électrophiles

L'aromaticité du phosphole augmente lorsque l'électronégativité des substituants sur le phosphore diminue et que la polarisabilité de la liaison P-R augmente. Ainsi, les métaux alcalins en tant que substituants du phosphore confèrent une forte aromaticité qui est estimée à environ 85 % de l'aromaticité de l'anion cyclopentadiénide.⁷⁶

Le clivage sélectif de la liaison P-R exocyclique par des métaux alcalins a été décrit par Bray en 1971 sur des 1-phénylphosphole (Schéma I.13).⁷⁷

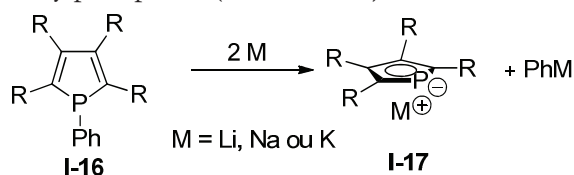


Schéma I.13. Clivage alcalin de la liaison P-Ph.

Le traitement du phosphole par les métaux alcalins pour les phospholes **I-16** types P-R avec R = halogène,⁷⁸ Me, Ph,⁷⁷ (CH₂)_n, n=2,4) permet de générer facilement les anions phospholures **I-17** correspondants. La stabilité et l'accessibilité des phospholes⁷⁹ en font des réactifs de choix ; les solutions de phospholure sont obtenues après réaction des coproduits LiPh avec tBuCl⁸⁰ ou bien AlCl₃.⁸¹ Le passage par des réactifs du type de 1,1'-biphosphole **I-18**^{81,82} ou 1,2-diphospholyléthanes **I-19**⁸³ permet d'éviter la formation de coproduits (Schéma I.14).

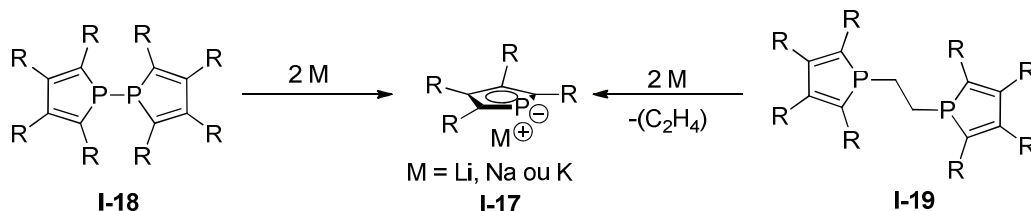


Schéma I.14. Formation de l'anion phospholure à partir de bis-phospholes.

L'alkylation sur l'atome de phosphore est alors effectuée par simple addition d'électrophiles alkyl, vinyl, benzyl, halogénés, tosylés, dans le milieu réactionnel (Schéma I.15).⁸⁴ Les produits obtenus sont souvent suffisamment purs pour être isolés et utilisés directement.

⁷⁶ a) Dransfeld, A. ; Nyulaszi, L.; Schleyer, P. V. *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 4413. b) Malar, E. J. P. *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 3694.

⁷⁷ Bray, E. H.; Caplier, I.; Saussez, R. *Tetrahedron* **1971**, 27, 5523.

⁷⁸ Douglas, T.; Theopold, K. H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1367.

⁷⁹ a) Fagan, P. J.; Nugent, W. A.; Calabrese, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 1880. b) Campbell, I. G.; Cookson, R. C.; Hocking, M. B.; Hughes, A. N. *J. Chem. Soc.* **1965**, 2184. c) Breque, A.; Mathey, F.; Savignac, P. *Synth. Stutt.* **1981**, 983.

⁸⁰ Cabon, Y.; Carmichael, D.; Le Goff, X. F. *Organometallics*, **2009**, 28, 370.

⁸¹ C. Charrier, H. Bonnard, F. Mathey, D. Neibecker, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 231, 361.

⁸² Mathey, F.; Mercier, F.; Nief, F.; Fischer, J.; Mitschler, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 2077.

⁸³ a) Charrier, C.; Maigrot, N.; Mathey, F. *Organometallics* **1987**, 6, 586. b) Charrier, C.; Mathey, F. *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 5025.

⁸⁴ Mathey, F. *Chem. Rev.* **1988**, 88, 429.

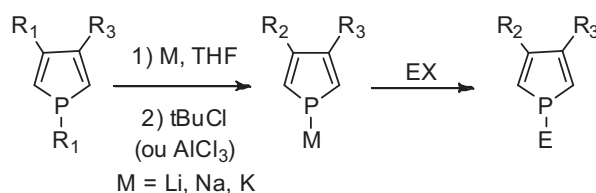


Schéma I.15. Action d'un électrophile E après clivage alcalin.

Les anions phospholures peuvent également être utilisés de façon analogue au ligand cyclopentadiénure avec la plupart des métaux de transition, afin de se coordonner de façon η^5 pour conduire au phosphamétallocène. Les premiers phosphacymantrènes⁸⁵ ont été synthétisés en 1976 et les phosphoferrocènes en 1977.⁸⁶ Ces exemples ont ouvert la voie à une multitude de complexes incluant de nombreux métaux (terres rares, Ti, Zr, Cr, Ru, Co).⁸⁷

- Utilisation de nucléophile et aromatiques

Les P-arylation directes S_N2Ar sont réalisables dans des cas favorables notamment avec les fluorures d'aryle possédant des substituants orienteurs.⁸⁸ Les iodures peuvent aussi subir des substitutions directes, bien que la réduction de l'aryle correspondant soit souvent en compétition.⁸⁹ Les arylations de phospholures peuvent aussi être catalysées par le palladium, le nickel ou encore le cuivre. Cependant, les arylations catalysées par le palladium avec les aromatiques iodés donnent des rendements variables.⁹⁰ Cette méthode est donc problématique. Des méthodes n'impliquant plus des analogues de phospholes anioniques mais cationiques ont alors été envisagées.

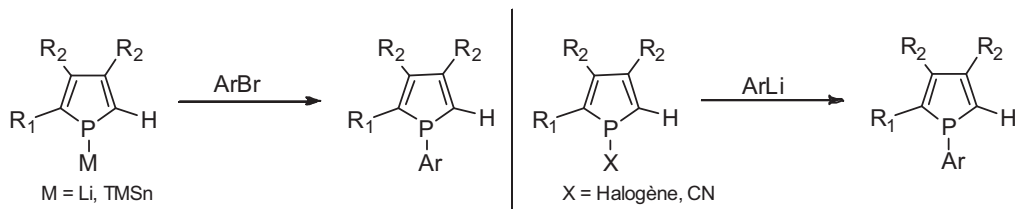


Schéma I.16. Utilisation de nucléophiles et aromatiques.

Les équivalents de phosphole cationiques peuvent être obtenus à partir des aryle-phospholes par une conversion en phospholures suivie d'un « umpolung » avec le bromure de cyanogène (Schéma I.16). Les produits P-CN sont suffisamment stables pour être purifiés par chromatographie.⁹¹ Ainsi, les 1-cyano-phospholes montrent une bonne réactivité vis-à-vis des

⁸⁵ Mathey, F. *Tetrahedron Lett.* **1976**, 46, 4155.

⁸⁶ Mathey, F. *J. Organomet. Chem.* **1977**, 139, 77.

⁸⁷ a) Nief, F.; Mathey, F. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 770. b) Nief, F.; Mathey, F.; Ricard, L.; Robert, F. *Organometallics* **1988**, 7, 921. c) Nief, F.; Mathey, F. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 800. d) Nief, F.; Riant, O.; Ricard, L.; Desmurs, P.; Baudry-Barbier, D. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1041. e) Feher, R.; Köhler, F. H.; Nief, F.; Ricard, L.; Rossmayer, S. *Organometallics* **1997**, 16, 4606. f) Forissier, K.; Ricard, L.; Carmichael, D.; Mathey, F. *Organometallics* **2000**, 19, 954. g) Carmichael, D.; Ricard, L.; Mathey, F. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1167.

⁸⁸ Sava, X.; Marinetti, A.; Ricard, L.; Mathey, F. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 1657.

⁸⁹ Carmichael, D.; Ricard, L.; Seeboth, N.; Brown, J. M.; Claridge, T. D. W.; Odell, B. *Dalton Trans.* **2005**, 2173.

⁹⁰ a) Gilbertson, S. R.; Genov, D. G.; Rheingold, A. L. *Org. Lett.* **2000**, 2, 2885. b) Bisaro, F.; Le Floch, P. *Synlett* **2011**, 3081.

⁹¹ a) Holand, S.; Mathey, F. *Organometallics* **1988**, 7, 1796. b) Hydrio, J.; Gouygou, M.; Dallemer, F.; Daran, J. C.; Balavoine, G. *Tetrahedron Asym.* **2002**, 13, 1097. c) Mora, G.; Deschamps, B.; van Zutphen, S.; Le Goff, X. F.;

alkoxydes,^{92,91a} des amides^{91b} et des aryles anion⁹³ résistant en chimie rédox et sont donc largement utilisés. La conversion des phospholures en des dérivés présentant une liaison polarisée telle que P-X, avec la méthode couplage oxydant en 1,1'-biphosphole et les traitements subséquents avec le brome ou bien l'iode amène un risque significatif de suroxydation.⁸⁹

- Réactivité sur le squelette carboné : Réaction de migration [1,5]

Le phosphore du cycle phosphole étant pyramidal, il existe un certain recouvrement entre le groupement R sur l'atome de phosphore et les orbitales π situées sur les carbones α du diène (Schéma I.17).

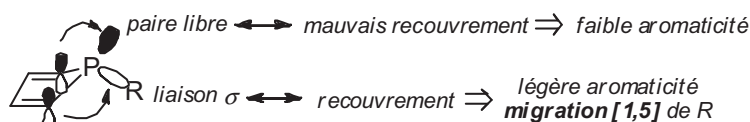


Schéma I.17. Influence de la structure pyramidale sur la chimie des phospholes.

Ce recouvrement explique la réactivité de migration [1,5] des phospholes. Une première migration aboutit à la formation d'un phosphole-2H. Une seconde migration peut alors fournir le phosphole-3H (Schéma I.18). Comme les phospholes-2H sont très réactifs, la chimie des phospholes-3H reste rare.⁹⁴

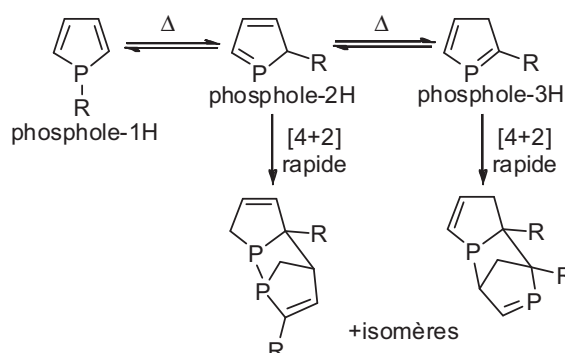


Schéma I.18. Les différents isomères des phospholes.

La nature de R joue un rôle important dans son aptitude à la migration. Une échelle expérimentale de la température du réarrangement permet de mettre en évidence la facilité de migration de chaque groupement : les groupements qui migrent spontanément à basse température (H ,⁹⁵ COR ,⁹⁶ $SiMe_3$ ⁹⁷), les groupements qui migrent en chauffant (Csp , Csp^2)⁹⁸ et enfin

Ricard, L.; Le Floch, P. *Organometallics* **2007**, 26, 1846. d) Laporte, F.; Mercier, F.; Ricard, L.; Mathey, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 3306.

⁹² Mattmann, E.; Simonutti, D.; Ricard, L.; Mercier, F.; Mathey, F. *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 755.

⁹³ Bevierre, M. O.; Mercier, F.; Ricard, L.; Mathey, F. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 655.

⁹⁴ a) Bachrach, S. M. *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 5414. b) Bachrach, S. M.; Perriott, L. *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 3394. c) Dinadayalane, T. C.; Geetha, K.; Sastry, G. N. *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 5479.

⁹⁵ Charrier, C.; Bonnard, H.; Delauzon, G.; Mathey, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 6871.

⁹⁶ Toullec, P.; Mathey, F. *Synlett* **2001**, 1977.

⁹⁷ a) Holand, S.; Mathey, F.; Fischer, J. *Polyhedron* **1986**, 5, 1413. b) Carmichael, D.; Mathey, F.; Ricard, L.; Seeboth, N. *Chem. Commun.* **2002**, 2976.

les groupements qui ne migrent pas (SH, OH, Me).⁹⁹ Cette échelle reflète en partie la capacité du groupement migrant à augmenter sa valence lors de la formation de l'état de transition de la réaction de migration.

Afin de réaliser des phospholures et des phospholes substitués en position 2, on peut réaliser la déprotonation du phosphole-2H formé formellement in situ par une base convenable (Schéma I.19).

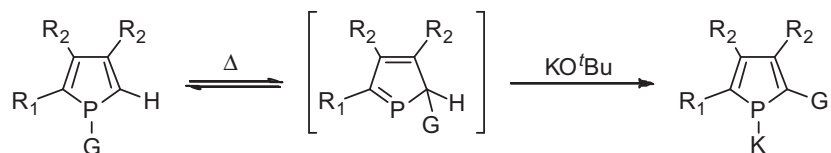


Schéma I.19. Déprotonation des phospholes-2H.

En l'absence de piégeage, le phosphole-2H formé peut alors réagir sur lui-même pour former des cyclodimères selon une cycloaddition [4+2].¹⁰⁰ Cette autocyclisation est réversible. La déprotonation in situ des phospholes-2H par une base forte telle que le *tert*-butylate de potassium permet la formation du phospholure correspondant avec de bons rendements.¹⁰¹ Les phospholures, composés plans, sont des composés thermodynamiquement favorisés par l'aromaticité de ces anions.

2. Le ligand XDPP : combinaison de cycle phosphole et d'un ligand à grand angle de morsure

a) Conception du ligand XDPP I-21

Afin de renforcer l'influence des ligands à grands angles de morsure, l'augmentation de l'acidité des atomes donneurs comme décrit dans le chapitre d'introduction générale peut être envisagée. Les unités phospholes étant des unités π -acceptrices,¹⁰² elles permettent d'augmenter l'acidité du complexe. Par ailleurs, la flexibilité de ces unités due à l'inversion du phosphole (cf Chapitre I III.) pourrait peut-être être mise à profit, afin de posséder une partie de la molécule flexible adaptable au métal avec une partie rigide en pont, le xanthène.

Le ligand XDPP (Xanthène-diphénylphosphole) **I-21**, synthétisé pour la première fois au laboratoire en 2007 combine un squelette rigide de type xanthène avec deux unités phospholes (Schéma I.20).¹⁰³ La formation du XDPP est réalisée en 3 étapes :

- La formation du phosphole TPP **I-13** est réalisée telle que décrite précédemment.⁵⁷

⁹⁸ a) Holand, S.; Jeanjean, M.; Mathey, F. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 98. b) Laporte, F.; Mercier, F.; Ricard, L.; Mathey, F. *Bull. Soc. Chim. France* **1993**, *130*, 843. c) Holand, S.; Maigrot, N.; Charrier, C.; Mathey, F. *Organometallics*, **1998**, *17*, 2996.

⁹⁹ Mathey, F. *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 954.

¹⁰⁰ Dinadayalane, T. C.; Sastry, G. N. *Organometallics* **2003**, *22*, 5526.

¹⁰¹ a) Cabon, Y.; Carmichael, D.; Le Goff, X. F. *Organometallics* **2009**, *28*, 370. b) Holand, S.; Jeanjean, M.; Mathey, F. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 98. c) Carmichael, D.; Le Goff, X. F.; Muller, E. *New J. Chem.* **2010**, *34*, 1341. d) Holand, S.; Maigrot, N.; Charrier, C.; Mathey, F. *Organometallics* **1998**, *17*, 2996.

¹⁰² Des calculs CDA afin de quantifier l'interaction d'un ligand avec le métal en termes de donation et de rétrodonation selon le modèle de Dewar-Chatt-Duncanson, réalisés au laboratoire lors de la thèse de doctorat du Dr. Claire Thoumazet, ont montré que le motif TPP est un meilleur ligand π -accepteur que le DBP et que PPh₃: Thoumazet, C.; Grützmacher, H.; Deschamps, B.; Ricard, L.; Le Floch, P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 3911.

¹⁰³ Mora, G.; Deschamps, B.; van Zutphen, S.; Le Goff, X. F.; Ricard, L.; Le Floch, P. *Organometallics* **2007**, *26*, 1846.

- La formation du 1-cyanophosphole **I-20** qui permet d'obtenir formellement une charge positive sur l'atome de phosphore est réalisée. Après clivage alcalin de la liaison P-Ph et piégeage de PhLi par AlCl₃, le bromure de cyanogène BrCN est additionné avec précaution dans le milieu réactionnel. Le 1-cyanophosphole est alors purifié par chromatographie.
- Le squelette xanthène est alors déprotoné par une ortholithiation par le sec-BuLi en présence de TMEDA afin de rendre la base plus réactive en chélatant le lithium. Après formation du dérivé dianionique de xanthène, le 1-cyanophosphole est additionné. Le XDPP **I-21** est alors obtenu, sous forme d'une poudre jaune, stable à l'air et à l'eau après purification par chromatographie.

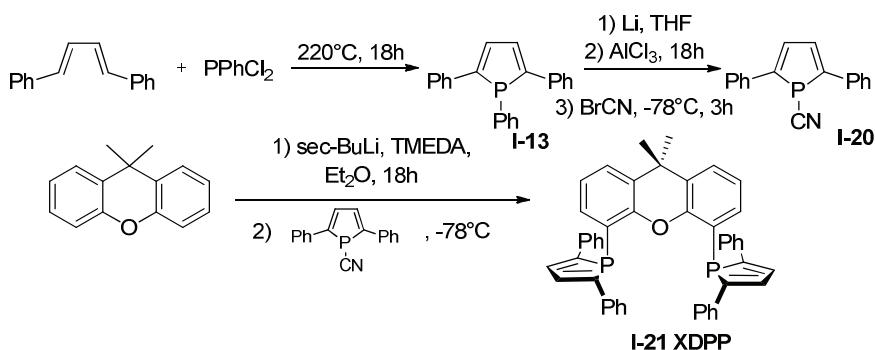


Schéma I.20. Synthèse du XDPP I-21.

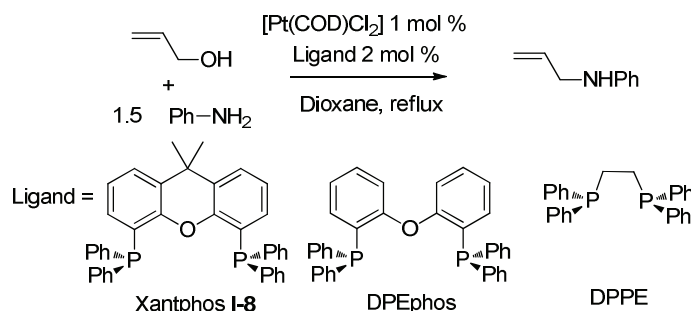
b) Utilité du XDPP

Ce ligand a permis l'étude mécanistique de réactions telle que les réactions d'allylation des amines primaires par des alcools non activés catalysées par des complexes de palladium.¹⁰⁴

En 2007, l'équipe de Mashima et Ohshima ont montré que l'efficacité de l'allylation directe des amines avec l'alcool allylique en présence de complexe de platine était fortement liée à l'angle de morsure du ligand utilisé.¹⁰⁵ Grossièrement, plus l'angle de morsure est important, plus le rendement de la réaction est élevé (Schéma I.21).

¹⁰⁴ a) Piechaczyk, O. ; Thoumazet, C. ; Jean, Y. ; Le Floch, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14306. b) Mora, G. ; van Zutphen, S. ; Klemp, C. ; Ricard, L. ; Jean, Y. ; Le Floch, P. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10365. c) Mora, G. ; Piechaczyk, O. ; Le Goff, X. F. ; Le Floch, P. *Organometallics* **2008**, *27*, 2565.

¹⁰⁵ Utsunomiya, M. ; Miyamoto, Y. ; Ipposhi, J. ; Ohshima, T. ; Mashima, K. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3371.



Entrée	Ligand	Angle de morsure ^a	Conversion
1	DPPE	85 °	0 %
2	DPPP	90 °	0 %
3	DPPF	90 °	29 %
4	DPEphos	104 °	91 %
5	Xantphos I-8	108 °	86 %

[a] angle de morsure de complexe de palladium

Schéma I.21. Allylation de l'aniline catalysée par le système $[\text{PtCl}_2(\text{COD})]$ / Ligand.

Afin de comprendre cet effet, au laboratoire, l'équipe de Pascal La Floch a réalisé une étude mécanistique de cette réaction.¹⁰⁶ Ils ont montré qu'un ligand à grand angle de morsure permettait d'éviter la formation d'un complexe de platine cationique hydrure. Alors que pour les ligands d'angle de morsure plus faibles, la protonation est réalisable et provoque l'insertion de l'allylamine et ainsi désactive le catalyseur ce qui aboutit à des rendements faibles. Ceci s'explique par des données orbitales (Schéma I.23, Schéma I.22). Ils ont mis en évidence de plus que l'ajout d'une quantité important d'acide de Lewis (au moins dans le cas du palladium) n'est pas nécessaire en présence de complexe de palladium présentant un ligand XDPP. En effet, la présence d'un ligand fortement π -accepteur permet de faciliter le départ des produits à partir de l'intermédiaire à 16 électrons, les traces d'acide sont présentes pour permettre le départ de l'eau.

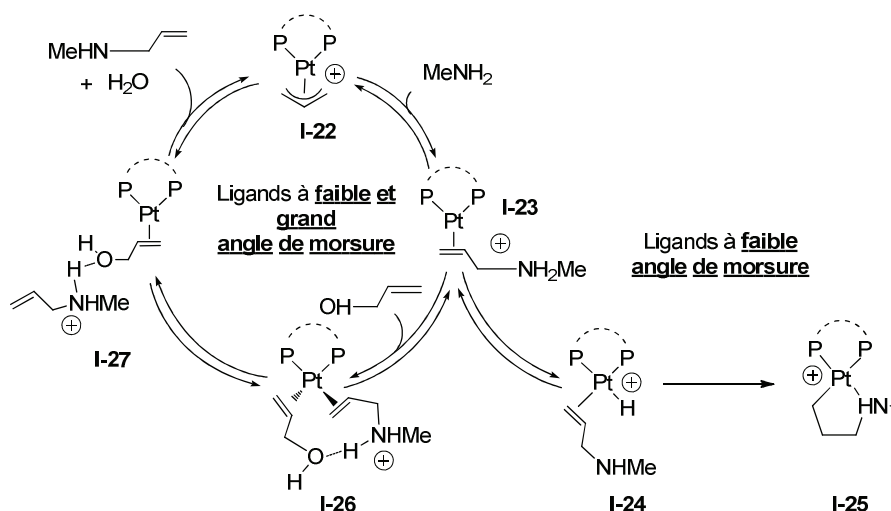


Schéma I.22. Mécanisme proposé.

¹⁰⁶ Mora, G. ; Piechaczyk, O. ; Houdard, R. ; Mézailles, N. ; Le Goff, X. F. ; Le Floch, P. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 10047.

Afin de comprendre les effets de l'ouverture de l'angle de morsure sur le complexe **I-23** (Schéma I.22), ils ont étudié la formation du complexe de platine hydrure **I-24** et en particulier la géométrie de l'état de transition $TS_{I-23 \rightarrow I-24}$ qui adopte une géométrie en T (Schéma I.23).

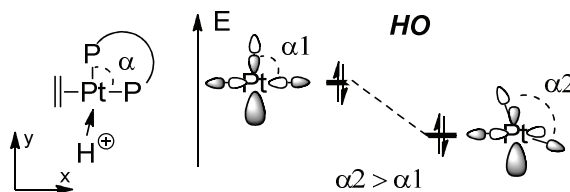


Schéma I.23. Diagramme qualitatif montrant la stabilisation de la HO d'un complexe ML_3 d^{10} en T lors de l'augmentation de l'angle entre deux ligands voisins.

En première approximation,¹⁰⁷ un diagramme des orbitales moléculaires montre que le complexe ML_3 d^{10} qui adopte la géométrie en T, possède une HOMO qui est polarisée $d(x^2-y^2)$ principalement développée dans la direction d'un potentiel quatrième ligand. Cette orbitale est une orbitale antiliante entre platine et phosphore dont l'énergie est comprise entre les paires libres du ligand et les orbitales d du métal. En traçant le diagramme de perturbation des orbitales (diagramme de Walsh), on voit que l'ouverture de l'angle de morsure stabilise l'orbitale HOMO et donc réduit la sensibilité du fragment ML_3 à des attaques électrophiles. La désactivation du catalyseur par protonation est donc défavorisée dans le cas des ligands à grand angles de morsure.

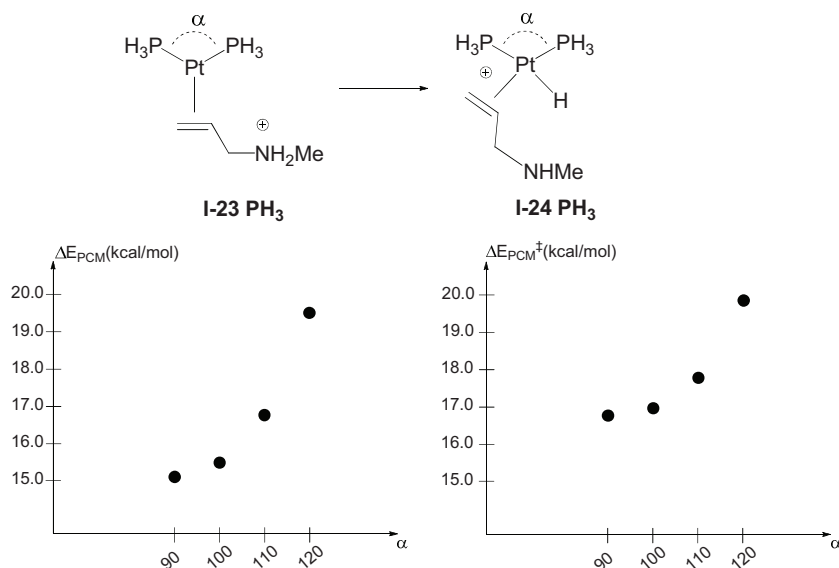


Schéma I.24. Effet de l'ouverture de l'angle sur la thermodynamique et la cinétique du transfert de proton.

Des calculs DFT ont montré de manière quantitative que l'angle de morsure a un effet très important sur la thermodynamique et la cinétique de l'étape de transfert du proton (Schéma I.24). Plus l'angle de morsure est élevé, plus l'énergie nécessaire afin de réaliser le transfert de proton et donc la désactivation du catalyseur est importante (Schéma I.22). Ceci explique l'activité croissante observé par Mashima et Ohshima lors de l'augmentation de l'angle de morsure des ligands.¹⁰⁵

¹⁰⁷ Cette analyse est semblable à l'analyse d'Otsuka décrite précédemment.

Dans le cas de ligand à grand angle de morsure (environ 120-170°), les cycles catalytiques ont une moindre tendance à passer par des étapes d'addition oxydante et d'élimination réductrice proprement dites. Cependant, le ligand permet de stabiliser et d'organiser la sphère de coordination autour du métal, ce qui permet par exemple d'amorcer des changements de charge des substrats.

Conclusion

La combinaison de ligands à grand angle de morsure avec des unités phospholes a permis la compréhension de différentes réactions.

Notre travail s'est inscrit dans l'élaboration de nouveaux ligands à grand angle de morsure présentant diverses propriétés abordée aux chapitres III, IV et V. Les nouveaux ligands synthétisés dans ces chapitres sont des ligands macrocycliques de type porphyrinoïque présentant des cycles phosphorés. La première partie de ce travail (chapitre II.) a été consacrée à la compréhension de mécanismes de réactions catalysées par des complexes de {métal de transition-ligand à grand angle de morsure}.

Partie II.

**Etudes autour du XDPP : Ligand bidente
diphosphole à grand angle de morsure**

Chapitre II.

**Etudes autour du XDPP :
Ligand bidente diphosphole à grand angle de
morsure**

**Etude Mécanistique de la réaction de silylation
déshydrogénative en présence de ligands à grand angle de
morsure et de complexes d'or (I) cationiques**

Chapitre II.

Etudes autour du XDPP :

Ligand bidenté diphosphole à grand angle de morsure

Etude Mécanistique de la réaction de silylation déshydrogénative en présence de ligands à grand angle de morsure et de complexes d'or (I) cationiques

Sommaire

I. Apport de la catalyse à l'or, réaction de silylation déshydrogénative : Quelques rappels bibliographiques	25
1. Développement et Apport de la catalyse à l'or	26
<i>a) De l'inerte à l'actif.....</i>	<i>26</i>
<i>b) Principe et quelques intérêts de la catalyse à l'or.....</i>	<i>27</i>
2. La réaction de silylation déshydrogénative catalysée par des complexes d'or	33
<i>a) Etude du système catalytique à base de complexes d'or⁴¹</i>	<i>33</i>
<i>b) Intermédiaires et mécanismes postulés</i>	<i>34</i>
II. Synthèse des complexes XDPP- or (I) cationiques.....	37
1. Complexes cationiques d'or (I) présentant une diphosphine chélatante dans la littérature.....	37
2. Coordination du XDPP à Au(I)	37
3. Abstraction du chlore par des sels d'argent	39
III. Synthèse et étude théorique d'un hydrure XDPP- or (I)	41
1. Synthèse et étude d'hydrure d'or dans la littérature.....	41
2. Synthèse et caractérisation d'un hydrure d'or-XDPP.....	42
<i>a) Mise en place des conditions expérimentales</i>	<i>42</i>
<i>b) Analyse RMN et expérience de deutération.....</i>	<i>43</i>
<i>c) Caractérisation RX.....</i>	<i>46</i>
3. Réactivité de l'hydrure d'or synthétisé : stabilité en solution	47
4. Etude théorique du complexe hydrure d'or	49
<i>a) Méthode de calcul</i>	<i>49</i>
<i>b) Optimisation</i>	<i>49</i>
<i>c) Analyse des Orbitales Moléculaires.....</i>	<i>51</i>
IV. Etude expérimentale de la réaction de catalyse de silylation déshydrogénative en présence de complexes XDPP - or (I)	55
1. Conditions expérimentales.....	55

2. Influence du contre ion du complexe d'or et influence de l'hydruure d'or	56
3. Questions à résoudre	57
V. Etude théorique de la réaction de catalyse de silylation déshydrogénative en présence de complexes XDPP - or (I)	58
1. Mise en place de l'étude théorique du cycle catalytique	58
a) Méthode de calcul et choix des bases et fonctionnelles	58
b) Comparaison avec la structure RX.....	59
c) Proposition du mécanisme	60
d) Etude de la première étape	61
2. Influence du contre ion du complexe d'or.....	62
a) Etude de l'influence du contre ion dans la littérature	62
b) Influence du contre ion dans le système XDPP-or	63
3. Etude des étapes élémentaires 2 et 3.....	64
a) Etude de la deuxième étape.....	64
b) Etude de la troisième étape.....	65
c) Profil énergétique final	67
4. Rôle du complexe hydruure d'or.....	69
a) Problématique	69
b) Etude du chemin 1	69
c) Etude du chemin 2	70
d) Apport expérimental : Chemin1 ou chemin 2?.....	71
5. Comparaison de nos résultats avec le mécanisme de l'équipe d'Ito.....	73
VI. Réactivité du XDPP libre avec un acide fort, protonation et piégeage intramoléculaire : Propriété du cycle phosphole lié au squelette xanthène	74
1. Etude expérimentale	74
2. Etude théorique.....	75
a) Méthode de calcul	75
b) Mécanismes postulés	76
c) Etude du site de protonation privilégié.....	77
d) Etude de la conformation et de l'énergie d'affinité protonique du ligand XDPP	78
e) Etude mécanistique de la réaction de piégeage du phospholium.....	79

Cette partie traite d'études effectuées autour du ligand bidenté diphosphole à grand angle de morsure XDPP **I-21** (Schéma I.20). Notre travail a porté essentiellement sur des complexes d'or (I) du XDPP.

Après avoir synthétisé un complexe hydrure d'or présentant des ligands phosphorés, nous avons tenté de comprendre, à partir des complexes d'or précédemment synthétisés, le mécanisme de la silylation déshydrogénative catalysée avec des complexes cationiques d'or avec une étude combinée expérimentale et théorique. Enfin, l'étude de la réactivité du ligand XDPP vis-à-vis de la protonation a également été abordée.

I. Apport de la catalyse à l'or, réaction de silylation déshydrogénative : Quelques rappels bibliographiques

Historiquement, l'or étant considéré comme un métal noble, il n'est pas surprenant que la catalyse à base d'or ait été très lente à démarrer.

Les processus catalytiques impliquant l'or - l'or (0) pour les processus hétérogènes et l'or (I) ou (III) pour les processus homogènes - ont été étudiés en détail récemment.^{1,2} Ainsi, grâce à la catalyse à l'or, des processus très efficaces et sélectifs ont été étudiés comme par exemple l'hydrogénation,³ l'hydrosilylation,⁴ et les additions nucléophiles sur des systèmes π .⁵ L'or est actuellement un des catalyseurs les plus étudiés en chimie organique et inorganique, étant très actif en catalyse. Le nombre de publications concernant l'or est en constante progression.^{6,7}

¹ Revues récentes sur la catalyse à l'or : a) Hashmi, A. S. K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 6990. b) Hashmi, A. S. K.; Hutchings, G. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7896. c) Gorin, D. J.; Toste, F. D. *Nature* **2007**, *446*, 395. d) Hashmi, A. S. K. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 3180. e) Arcadi, A. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3266. f) Gorin, D. J.; Sherry, B. D.; Toste, F. D. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3351. g) Hashmi, A. S. K.; Rudolph, M. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1766. h) Jimenez-Nunez, E.; Echavarren, A. M. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3326. i) Li, Z.; Brouwer, C.; He, C. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3239. j) Marion, N.; Nolan, S. P. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1776. k) Patil, N. T.; Yamamoto, Y. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3395. l) Hashmi, A. S. K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5232. m) Corma, A.; Leyva-Pérez, A.; Sabater, M. J. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1657. n) *Computational Mechanisms of Au and Pt catalyzed Reactions in Topics of Current Chemistry*, Soriani, E.; Marco-Contelles, J. vol. 302, **2011**.

² Revues sur le traitement théorique de l'or : a) Pyykkö, P. *Angew. Chem.* **2004**, *43*, 4412. b) Pyykkö, P. *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 4113. c) Pyykkö, P. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1967. d) Pour un traitement entièrement relativiste des intermédiaires des réactions catalysées à l'or, voir: Pernpointner, M.; Hashmi, A. S. K. *J. Chem. Theory Computation* **2009**, *5*, 2717. e) *Structure, Bonding, and Reactivity of Reactant Complexes and Key Intermediates in Computational Mechanisms of Au and Pt catalyzed Reactions in Topics of Current Chemistry*, Soriani, E.; Marco-Contelles, J. vol. 302, pp1-29, **2011**.

³ Réactions homogènes d'hydrogénation catalysées avec des complexes d'or : a) Muller, M. C. *Gold Bull.* **1974**, *7*, 39. b) Abbiati, G.; Arcadi, A.; Bianchi, G.; Di Giuseppe, S.; Marinelli, F.; Rossi, E. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 6959. c) González-Arellano, C.; Corma, A.; Iglesias, M.; Sanchez, F. *Chem. Commun.* **2005**, 3451. d) Comas-Vives, A.; González-Arellano, C.; Corma, A.; Iglesias, M.; Sánchez, F.; Ujaque, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4756. e) Comas-Vives, A.; González-Arellano, C.; Boronat, M.; Corma, A.; Iglesias, M.; Sánchez, F.; Ujaque, G. *J. Catal.* **2008**, *254*, 226.

⁴ Réactions homogènes d'hydrosilylation catalysées avec des complexes d'or : a) Ito, H.; Yajima, T.; Tateiwa, J.; Hosomi, A. *Chem. Commun.* **2000**, 981. b) Corma, A.; González-Arellano, C.; Iglesias, M.; Sánchez, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7820. c) Debono, N.; Iglesias, M.; Sánchez, F. *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 2470. d) Lantos, D.; Contel, M.; Sanz, S.; Bodor, A.; Horváth, I. T. *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 1799. e) Wile, B. M.; McDonald, R.; Ferguson, M. J.; Stradiotto, M. *Organometallics* **2007**, *26*, 1069.

⁵ Exemples de réactions homogènes d'additions nucléophiles sur des systèmes π catalysées avec des complexes d'or : a) Togni, A.; Pastor, S. D. *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 1649. b) Fukuda, Y.; Utimoto, K. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 3729. c) Teles, J. H.; Brode, S.; Chabanas, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1415. d) Hashmi, A. S. K.; Schwarz, L.; Choi, J.; Frost, T. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2285. e) Hashmi, A. S. K. *Gold Bull.* **2003**, *36*, 3. f) Yang, C.; He, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6966.

⁶ a) Stephen, A.; Hashmi, K. *Gold Bull.* **2004**, *37*, 1. b) Arcadi, A.; Di Giuseppe, S. *Curr. Org. Chem.* **2004**, *8*, 795.

1. Développement et Apport de la catalyse à l'or

a) De l'inerte à l'actif

Quelques rares travaux utilisant l'or comme catalyseur avaient été entrepris très tôt mais aucun des travaux n'avait montré que ces catalyseurs d'or possédaient un effet supérieur ou différent des autres catalyseurs jusqu'en 1973.⁸

En 1973, la communauté chimique a été avertie de la possibilité de réaliser une réaction catalysée à l'or. L'équipe de Bond a découvert qu'une surface de silice traitée à l'or permettait de catalyser de manière efficace l'hydrogénation d'oléfines. (Schéma II.1).⁹

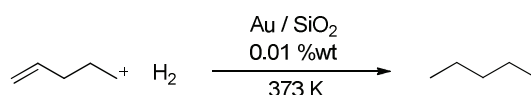


Schéma II.1.

Plus d'une décennie plus tard, Haruta et Hutchings ont simultanément et indépendamment¹⁰ montré que l'or pouvait être un bon catalyseur : Haruta et son équipe ont étudié l'oxydation à basse température de CO¹¹ et Hutchings a étudié l'hydrochlorination de l'éthyne en chlorure de vinyle,¹² ces deux processus étant des catalyses hétérogènes. Pour la première fois, des études montraient que l'or était le catalyseur de choix pour ces réactions.

Au même moment, en catalyse homogène asymétrique, l'équipe d'Ito et Hayashi ont mis au point le premier exemple de réaction asymétrique des aldols en présence de catalyseur d'or. Ils ont utilisé un catalyseur d'or (I) complexé par un ligand ferrocène diphosphine énantiomériquement pur. (Schéma II.2).¹³

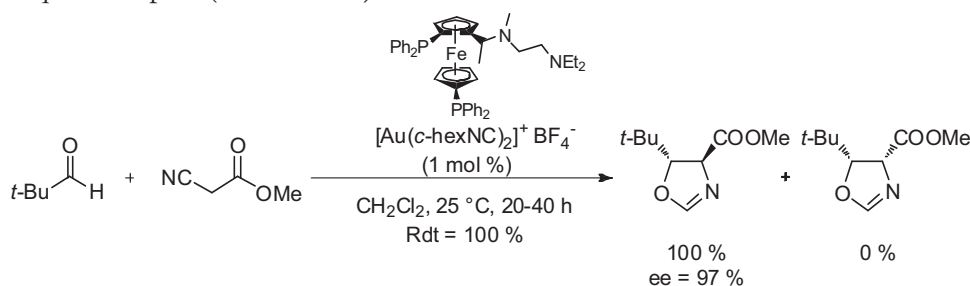


Schéma II.2. Catalyse homogène à l'or de Ito et Hayashi

⁷ Pour une discussion, voir : Schmidbaur, H. *Rundsch.* **1995**, 48, 443.

⁸ Pour ces quelques exemples, voir : a) Bond; G. C. *Gold Bull.* **1972**, 5, 11. b) Hashmi ; A. S. K. *Gold. Bull.* **2004**, 37, 51.

⁹ Bond, G. C.; Sermon, P. A.; Webb, G.; Buchanan, D. A.; Wells, P. B. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 444b.

¹⁰ a) Haruta, M. *Nature* **2005**, 437, 1098-1099. b) Hutchings; G. J. *Catal. Today* **2005**, 100, 55.

¹¹ Haruta, M.; Kobayashi, T.; Sano, H.; Yamada, N. *Chem. Lett.* **1987**, 16, 405.

¹² Hutchings, G. J. *J. Catal.* **1985**, 96, 292.

¹³ Ito, Y.; Sawamura, M.; Hayashi, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 6405.

b) Principe et quelques intérêts de la catalyse à l'or

De nombreuses réactions catalysées par l'or sont étudiées actuellement. Nous nous intéresserons à quelques exemples mettant en évidence quelques propriétés et intérêts des catalyses à l'or.¹⁴

La majorité des réactions étudiées avec l'or est fondée sur sa propriété à agir comme un *acide de Lewis doux et carbophile dans les activations π des liaisons CC*;¹⁵ ceci permet la formation de liaisons CC, CO, CN, CS par attaque nucléophile sur les liaisons activées. Les enthalpies de formation calculées des complexes formées entre un alcyne et différents électrophiles (acides de Brönsted, iode, composés iodés, complexes d'or et d'argent) confirment que les énergies de liaisons des complexes formés avec des catalyseurs d'or sont les plus élevées et donc que l'or peut être considéré comme un des activateurs de liaisons triples CC les plus puissants.¹⁶

Ainsi, la cycloisomérisation des énynes a été beaucoup étudiée depuis une dizaine d'années et l'équipe de Hashmi a découvert en 2000 la réaction d'isomérisation des ω -alkynylfuranes **II-1** catalysée par des complexes d'or (Schéma II.3).¹⁷

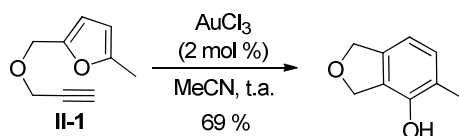


Schéma II.3.

Par ailleurs, si l'or est un très bon alcynophile, il est beaucoup *moins oxophile que la plupart des acides de Lewis*, ainsi l'oxygène, l'eau et les alcools sont souvent bien tolérés contrairement aux acides de Lewis très sensibles à l'air et à l'humidité ou bien aux métaux de transition.¹⁶

Ainsi, l'équipe de He et Yang a étudié les réactions intermoléculaires entre des alcènes et les nucléophiles oxygénés¹⁸ (alcool) et azotés¹⁹ (amine) ainsi qu'intramoléculaires permettant l'obtention d'hétérocycles à 5 ou 6 chaînons avec le complexe d'or cationique Ph_3PAuOTf (Schéma II.4).

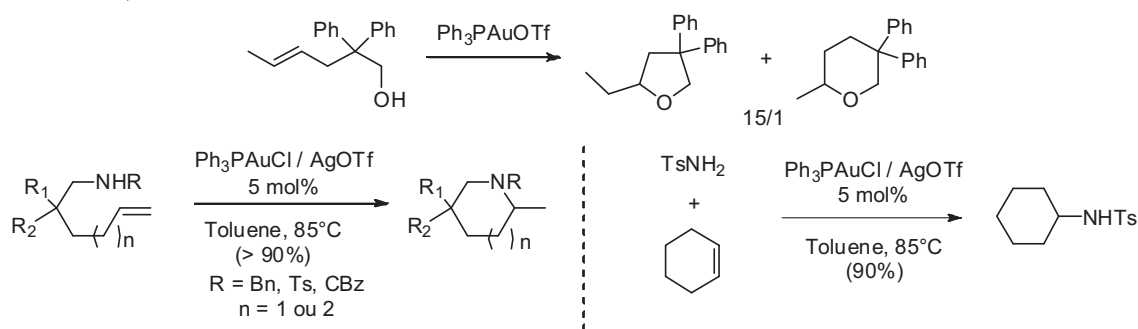


Schéma II.4.

¹⁴ Corma, A.; Leyva-Perez, A.; Sabater, M. J. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1657.

¹⁵ Furstner, A. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 3208. b) Cossy, J. *Pure Appl. Chem.* **2010**, *82*, 1365.

¹⁶ a) Shen, H. C. *Tetrahedron* **2008**, *64*, 3885. b) Hashmi, A. S. K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5232.

¹⁷ Hashmi, A. S. K.; Frost, T. M.; Bats, J. W. J. *Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11553.

¹⁸ Yang, C.-G.; He, C. J. *Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6966.

¹⁹ a) Zhang, J.; Yang, C.-G.; He, C. J. *Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 1798. b) Brouwer, C.; He, C. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 1.

La supériorité de l'or d'induire des activations π n'est pas le seul facteur responsable de son activité et de son efficacité. La bonne compatibilité avec de nombreux groupements fonctionnels a également été mise en évidence dans des réactions variées, telles que la métathèse, les réactions de cycloisomérisation des énynes, et l'hydrofonctionnalisation des alcènes, alcynes, allènes avec des nucléophiles C-hétéroatomes.²⁰

L'équipe de Genêt et Michelet a réalisé une double cyclisation de diols homopropargylique **II-2** catalysée par l'or dans des conditions douces et avec une grande variabilité de structure et de très bons rendements (Schéma II.5).²¹ Cet exemple illustre la chimiosélectivité de cette réaction : le groupe styrène, qui est équidistant des groupes hydroxy, ne rentre pas en compétition avec l'alcyne.

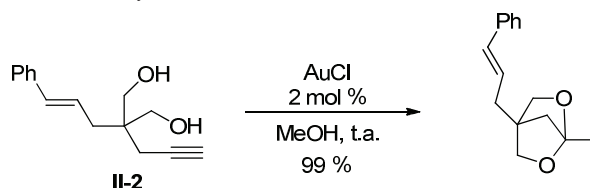


Schéma II.5.

Par ailleurs, en plus des liaisons multiples CC, d'autres groupements fonctionnels tels que les carbonyles ou encore les imines sont aussi activés par une coordination à l'or ce qui permet d'avoir des méthodes utiles et fondamentales pour faciliter un grand nombre de réactions de chimie organique tout en appliquant le concept d'économie d'atomes.²⁰

Par exemple, Hosomi et al. en 2000, ont réalisé l'hydrosilylation des aldéhydes et aldimines avec PhMe_2SiH et 3 mol % de catalyseur $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]/\text{PBu}_3$. Cette méthode a montré une bonne chimiosélectivité en permettant la différenciation des cétones et des aldéhydes ; seuls les aldéhydes réagissant (Schéma II.6).²²

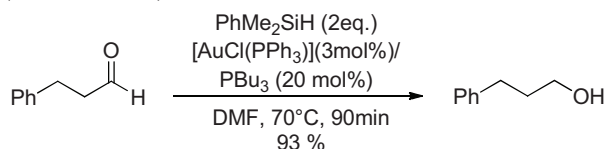


Schéma II.6.

Par ailleurs, il est important de noter que les intermédiaires impliqués dans les transformations catalysées à l'or sont pour la plupart des carbocations et carbanions non totalement plans et ainsi permettent souvent un bon contrôle de la sélectivité du produit formé.^{16, 23}

Ainsi, le comportement de 1,6 énynes dans les cycloisomérisations catalysées par l'or en présence de nucléophiles externes a été étudié.²⁴ Un mécanisme basé sur l'électrophilie de l'or qui active la triple liaison (Schéma II.7) en formant un carbène d'or (cyclopropylcarbène) a été

²⁰ a) Hashmi, A. S. K.; Rudolph, M. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 1766. b) Zhang, Z.; Shi, M. *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 7725.

²¹ Antoniotti, S.; Genin, E.; Michelet, V.; Genêt, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 9976.

²² Ito, H.; Yajima, T.; Tateiwa, J. I.; Hosomi, A. *Chem. Comm.* **2000**, 981.

²³ *Cycloisomerization of 1,n-Enynes Via Carbophilic Activation in Computational Mechanisms of Au and Pt catalyzed Reactions in Topics of Current Chemistry*, Toullec, P. Y.; Michelet, V., vol. 302, pp31-80, **2011**.

²⁴ a) Nieto-Oberhuber, C.; Paz Munoz, M.; Bunuel, E.; Nevado, C.; Cardenas, D.J.; Echavarren, A.M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2402. b) Michelet, V.; Toullec, P. Y.; Genêt, J.-P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 4268. c) *Computational Mechanisms of Au and Pt catalyzed Reactions in Topics of Current Chemistry*, Soriani, E.; Marco-Contelles, J. vol. 302, **2011**.

proposé,²⁵ l'utilisation de complexe triarylphosphine d'or (I) permettant d'obtenir une bonne sélectivité²⁶ (Schéma II.7).

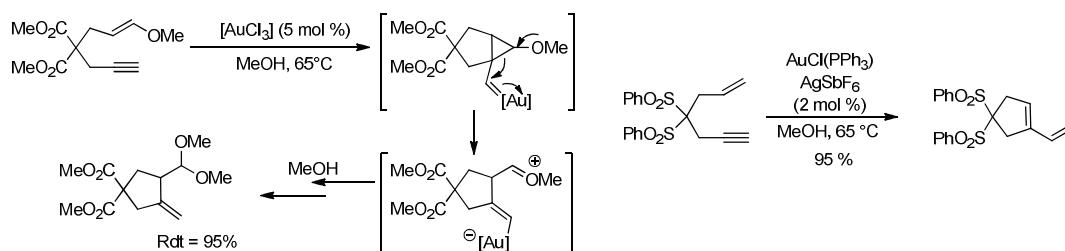


Schéma II.7. Mécanisme proposé pour les cycloisomérisations des énynes en présence de nucléophile externe.

Dans de nombreuses transformations, les catalyseurs d'or ne nécessitent pas la présence particulière de ligands pour exercer une activité catalytique ou bien pour être actif à des quantités faibles (TON élevé). Les réactions catalysées par l'or peuvent souvent se dérouler efficacement en utilisant l'or à ses degrés d'oxydation (+I) ou (+III), l'utilisation de phosphines permettant parfois de stabiliser les complexes en évitant leur désactivation en $Au(0)$.²⁷ Par exemple, la réaction d'addition de nucléophiles (alcools, eau, amines) sur des alcynes en présence de complexes d'or a été étudiée tout d'abord en présence de $NaAuCl_4$ comme catalyseur (Schéma II.8) par Fukuda et Utimoto²⁸ et une dizaine d'années après, Teles a décrit un système catalytique plus efficace incorporant une phosphine. En effet, le catalyseur de Utimoto ($NaAuCl_4$) est rapidement réduit en $Au(0)$ métallique inactif, ainsi les rendements restent modestes pour les composés oxygénés. Teles et al., en utilisant des complexes d'or cationiques contenant des phosphines, ont réalisé la réaction avec de très bons TON (jusqu'à 10^5) et TOF (jusqu'à $5400\ h^{-1}$) pour la réaction d'addition d'alcool sur des alcynes (Schéma II.8).^{5c}

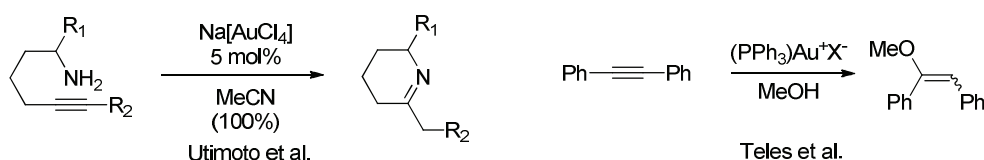


Schéma II.8.

Une autre caractéristique de la catalyse à l'or est le fait que la liaison $C-Au$ est labile vis-à-vis de la protodéauration mais pas susceptible de réaliser des β -H éliminations, ce qui se produit souvent pour des réactions catalysées par d'autres métaux de transition tels que le palladium et ainsi contribue à l'amélioration de la sélectivité de certaines réactions. Par exemple, les complexes de ruthénium,²⁹ de platine³⁰ et de palladium³¹ catalysent les réactions d'hydroamination, mais ces processus ne

²⁵ Martin-Matute, B.; Nevado, C.; Cardenas, D. J.; Echavarren, A. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 5757.

²⁶ Nieto-Oberhuber, C.; Munoz, M. P.; Bunuel, E.; Nevado, C.; Cardenas, D. J.; Echavarren, A. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2402.

²⁷ a) Muzart, J. *Tetrahedron* **2008**, 64, 5815.

²⁸ a) Fukuda, Y.; Utimoto, K.; Nozaki, H., *Heterocycles*, **1987**, 25, 297. b) Fukuda, Y.; Utimoto, K., *Synthesis*, **1991**, 975.

c) Fukuda, Y.; Utimoto, K., *J. Org. Chem.* **1991**, 975.

²⁹ Roembke, P.; Schmidbaur, H.; Cronje, S.; Raubenheimer, H. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, 212, 35.

³⁰ a) Quian, H. H., X.; Widenhoefer, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 9536. b) Bender, C. F.; Widenhoefer, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 1070.

sont pas très efficaces dans des conditions douces. De plus, dans le cas du palladium, la β -H élimination qui est alors une réaction parasite forme les composés insaturés. La catalyse à l'or permet d'éviter la β -H élimination et améliore ainsi le processus d'hydroamination.³² En ce qui concerne les réactions redox, il est important de noter que même si les degrés d'oxydation de l'or Au(I) et Au(III), sont stables, *peu de processus montrent la participation de l'or dans des processus redox en impliquant les deux degrés d'oxydation*. En fait, le potentiel d'oxydation-réduction élevé d'Au^I et Au^{III} permet à la plupart des réactions catalysées par Au(I) de se produire en présence d'air. Néanmoins, l'or peut se substituer au palladium dans certaines des réactions dans lesquelles des cycles catalytiques redox sont impliqués, tels que des réactions de couplages CC.¹⁴

Si les catalyses à l'or permettent d'éviter des réactions parasites tels que la β -H élimination, elle peut également permettre la création d'une *réactivité différente de la réactivité d'autres métaux*. C'est le cas par exemple, pour la réaction de diborylation du styrène, tandis que les catalyseurs de rhodium utilisés habituellement amènent à des produits insaturés et monoborylés, les catalyseurs d'or formés in situ à partir de [AuCl(PEt₃)] et de la 1,2-bis(dicyclo-hexylphosphanyl)ethane ont permis la synthèse d'un seul composé, le composé diborylé **II-3** (Schéma II.9).³³

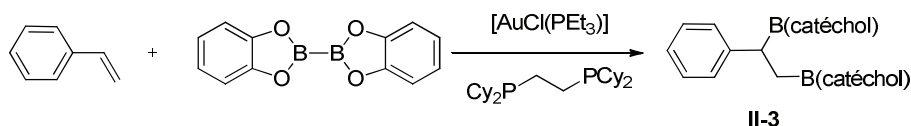


Schéma II.9.

De plus, la cycloisomérisation de énynes réalisée avec AuCl comme catalyseur permet la formation d'un produit doublement cyclisé alors qu'avec le complexe d'iridium [Ir(cod)Cl]₂, seul un produit monocyclisé est synthétisé. Une étude mécanistique a été entreprise afin d'élucider cette différence de réactivité entre l'iridium et l'or (Schéma II.10).³⁴ Une explication peut être proposée : l'iridium et l'or permettraient la formation du composé monocyclique qui serait le produit final pour la catalyse à l'iridium et constituerait un intermédiaire pour la catalyse à l'or. Cet intermédiaire réagit alors avec l'alcool disponible de la molécule pour former le composé doublement cyclisé. Le passage entre l'intermédiaire et le produit final se fait par des échanges de proton successifs mis en évidence par différentes deutérations.

Ainsi, cette réaction met en évidence la possibilité de nouveaux chemins de réactions avec l'or comme catalyseur qui ne sont pas possibles ou bien très défavorables avec d'autres métaux.

³¹ a) Stahl, S. S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 3400. b) Kawatsura, M.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9546. c) Hong, S.; Kawaoka, A. M.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15878.

³² Widenhoefer, R. A. ; Han, X. *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 4555.

³³ Baker, R. T. ; Nguyen, P.; Marder, T. B.; Westcott, S. A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1336.

³⁴ Stage M1 Aurélie Escalle réalisé à l'Université de Bristol (UK) sous la direction du Pr. Guy Lloyd-Jones.

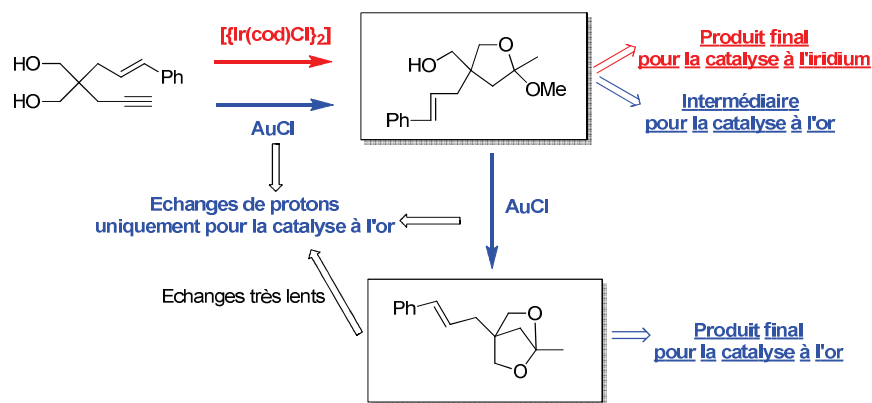


Schéma II.10.

Malgré le développement rapide de la catalyse à l'or dans les dernières années, seuls quelques rares exemples de catalyses énantiosélectives ont été réalisés.³⁵ Cela peut s'expliquer par la tendance de l'or à former des complexes dicoordinés linéaires, dans lesquels le substrat est positionné loin de la potentielle source de chiralité. Le mode de coordination linéaire privilégiée d' $\text{Au}(\text{I})$ appelle donc le développement d'approches basées sur des ligands bidentes diphosphine chiraux souvent à grand angle de morsure afin de développer une chimie énantiosélective efficace. Le développement de nouvelles stratégies de synthèse de ligand a donc été initié. Ainsi, l'identification de forme énantio-pures efficaces de complexe $[(\text{AuX})_2(\text{P-P})]$ et la reconnaissance de l'effet du contre ion prononcé sur l'efficacité et la sélectivité de certaines réactions ont été mises en évidence.^{35f-i} Depuis 2005, le nombre d'études autour des réactions énantiosélectives a augmenté.³⁵

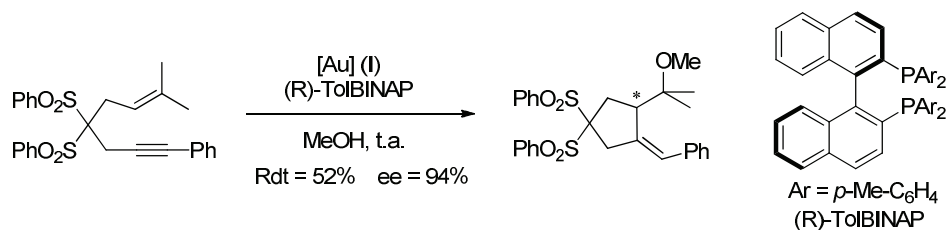
Par exemple, la version asymétrique de la réaction de cycloisomérisation des énynes catalysée à l'or a été réalisée par l'équipe de Genet et de Michelet. En présence d'or(I), du ligand diphosphine (R)-TolBINAP et de sels d'argent, un unique substrat a pu être fonctionnalisé avec un bon excès énantiomérique (Schéma II.11).³⁶ La réaction de méthoxycyclisation réalisée sur d'autres composés a conduit à des résultats plus modestes (2-38%).³⁷ Des amines et composés carbonés ont également pu être additionnés sur des structures de type ényne.^{38, 24b}

³⁵ a) Widenhoefer, R. A. *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 5382. b) Teller, H.; Flugge, S.; Goddard, R.; Furstner, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 1949. c) Hamilton, G. L.; Kang, E. J.; Mba, M.; Toste, F. D. *Science* **2007**, 317, 496. Des exemples récents d'hydrogénations énantiosélectives catalysées par des complexes d'or : d) Arnanz, A.; Gonzalez-Arellano, C.; Juan, A.; Villaverde, G.; Corma, A.; Iglesias, M.; Sanchez, F. *Chem. Commun.* **2010**, 46, 3001. e) Gonzalez-Arellano, C.; Corma, A.; Iglesias, M.; Sanchez, F. *Chem. Commun.* **2005**, 27, 3451. f) Ito, Y.; Sawamura, M.; Hayashi, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 6405. g) Hayashi, T.; Sawamura, M.; Ito, Y. *Tetrahedron* **1992**, 48, 1999. h) Kleinbeck, F.; Toste, F. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 9178. i) Gonzalez, A. Z.; Toste, F. D. *Org. Lett.* **2010**, 12, 200. j) Widenhoefer, R. A.; Han, X. *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 4555. k) Monge, D.; Jensen, K. L.; Franke, P. T.; Lykke, L.; Jørgensen, K. A. *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 9478. l) Sengupta, S.; Shi, X. *ChemCatChem* **2010**, 2, 609.

³⁶ Genin, E.; Leseurre, L.; Toullec, P. Y.; Genêt, J.-P.; Michelet, V. *Synlett* **2007**, 1780.

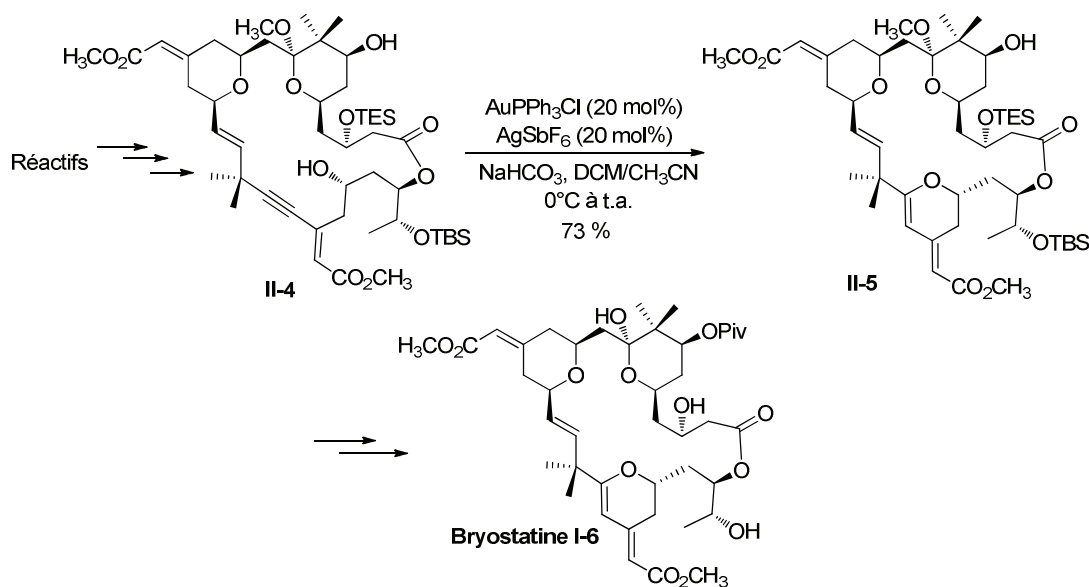
³⁷ Paz Munoz, M.; Adrio, J.; Carretero, J. C.; Echavarren, A. M. *Organometallics* **2005**, 24, 1293.

³⁸ Leseurre, L.; Toullec, P. Y.; Genêt, J.-P.; Michelet, V. *Org. Lett.* **2007**, 9, 4049. b) Toullec, P. Y.; Genin, E.; Leseurre, L.; Genêt, J.-P.; Michelet, V. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 7427.



Les réactions catalysées à l'or sont également utilisées comme des *étapes clé dans des synthèses de produits naturels*, comme un outil puissant dans des procédés en cascades ou bien domino.²⁰

Par exemple, Trost and Dong³⁹ ont réussi la synthèse totale de la Bryostatine **II-6**, une macrolactone qui s'est révélé avoir une activité anticancéreuse *in vivo* (Schéma II.12). Dans les dernières étapes de la synthèse, une cycloisomérisation catalysée par des complexes d'or(I) de l'alcyne **II-4** dans des conditions basiques mène à la formation du dihydropyrane **II-5** avec de bons rendements.



Hanna et al.⁴⁰ ont préparé un nouveau composé allocolchicinoïde **II-9** par une cycloisomérisation 1,2 du 1,7-ényne-3-propargyl **II-7** catalysée par l'or (Schéma II.13). L'intermédiaire vinyl ester est hydrolysé afin de former la cétone correspondant **II-9** avec de bons rendements en 2 étapes.

³⁹ Trost, B. M.; Dong, G. *Nature* **2008**, 456, 485.

⁴⁰ Boyer, F.-D.; Le Goff, X.; Hanna, I. J. *Org. Chem.* **2008**, 73, 5163.

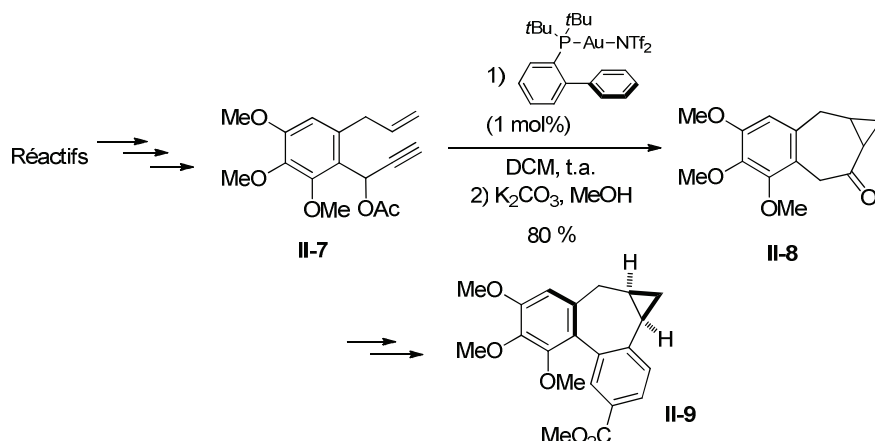


Schéma II.13. Synthèse d'un composé allocolchinoïde.

L'or peut donc agir efficacement dans les réactions catalysées afin d'orienter la sélectivité, avec de bonnes efficacités, il peut également présenter une réactivité différente des autres métaux.

2. La réaction de silylation déshydrogénative catalysée par des complexes d'or

De nombreuses équipes ont commencé des études sur des réactions catalysées par l'or présentant des compatibilités de groupements fonctionnels intéressantes. Ito et Samawara ont étudié la réaction de silylation déshydrogénative des alcools en présence de complexes d'or. Cette réaction s'est avérée être chimiosélective (Schéma II.15). Ils ont également montré expérimentalement que les ligands à grand angle de morsure permettent une amélioration du rendement.

Plus précisément, ils ont récemment développé le silylation déshydrogénative des alcools avec HSiEt_3 en présence de complexe d'or associé à un ligand à grand angle de morsure, le xantphos (Schéma II.14).⁴¹

a) Etude du système catalytique à base de complexes d'or⁴¹

La silylation déshydrogénative des alcools avec des silanes est une méthode permettant de faire des économies d'atomes en ne perdant que du dihydrogène, tous les autres atomes étant utilisés. Ito et al. ont montré que la silylation déshydrogénative catalysée par des complexes d'or (I) présente une très bonne chimiosélectivité et une très bonne tolérance aux solvants.

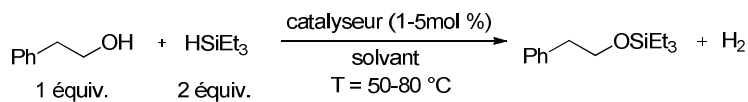


Schéma II.14. Réaction de silylation déshydrogénative des alcools en présence de complexes d'or (I).

Les ligands tels que PPh_3 , dppe, dppp, DPEphos, DPFphos ou encore le xantphos ont été testés en présence de $\text{AuCl}(\text{SMe}_2)$. Le ligand xantphos **I-8** à grand angle de morsure s'est avéré être le meilleur ligand avec de très bons rendements (entre 82 et 100%). La présence de phosphines entourant l'or s'est révélée être essentielle afin d'éviter de faibles rendements ainsi que la précipitation d'or métallique inactif en catalyse au cours de la réaction.

⁴¹ H. Ito, K. Takagi, T. Miyahara, M. Sawamura *Org. Lett.* **2005**, 7, 3001.

Cette réaction est compatible avec des :

- solvants halogénés tels que CHCl_3 , $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$
- solvants polaires et coordinants tels que DMF, NMP, DMSO, le benzonitrile
- solvants fluorés tel que $\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_5$
- et l'acétone, les fonctions cétones ne réagissant pas avec le silane dans ces conditions.

Cette réaction permet une silylation efficace d'alcools tels que les alcools primaires et secondaires dans des conditions douces (à 50 °C pendant 1-52 h), et les alcools tertiaires et aromatiques dans des conditions un peu plus dures (à 80 °C pendant 30 min à 95h) avec différents silanes tels que HSiEt_3 , HSiMe_2Ph , $\text{HSiMe}_2^t\text{Bu}$, HSiPh_3 , $\text{HSiPh}_2^t\text{Bu}$.

Par ailleurs, cette réaction est chimiosélective. Elle est compatible avec beaucoup de groupements fonctionnels tels que les liaisons C-C multiples, les liaisons C-X, les aldéhydes, les fonctions carbonyles conjuguées (Schéma II.15).

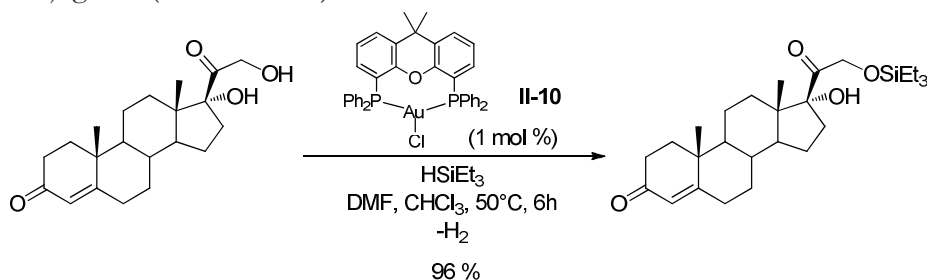


Schéma II.15. Réaction de silylation déshydrogénative chimiosélective.

b) *Intermédiaires et mécanismes postulés*

Un premier mécanisme a été proposé par l'équipe d'Ito (Schéma II.16).⁴¹

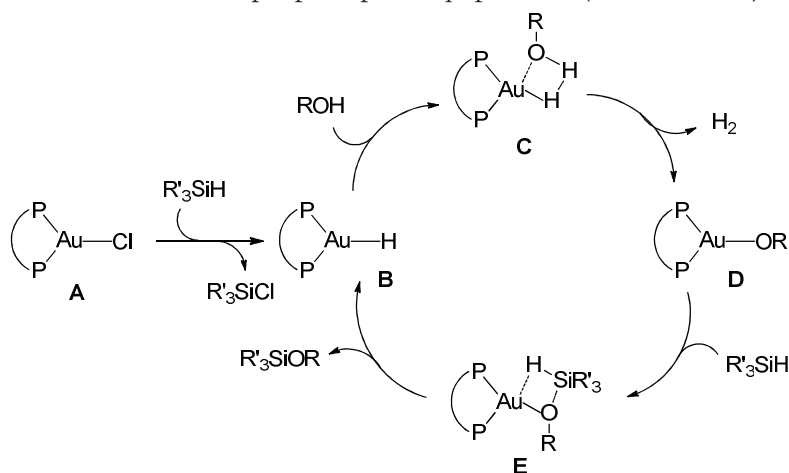


Schéma II.16. Premier mécanisme proposé par l'équipe d'Ito.

La réaction de **A** avec le silane formerait l'hydruure d'or **B** et le chlorosilane correspondant. Le composé **B** réagirait alors avec l'alcool selon une métathèse σ générant l'état de transition **C** qui à son tour pourrait alors former le dérivé **D** et du H_2 . Puis une deuxième métathèse σ entre le silane et le dérivé **D** formerait le silyl éther et permettrait la régénération de **B**.

Les auteurs utilisent deux équivalents de silane pour un équivalent d'alcool.

Le xantphos **I-8** étant le ligand le plus efficace dans cette réaction, les auteurs suggèrent deux explications à partir de leur proposition de mécanisme:

- Comme la structure monomérique est essentielle pour une métathèse σ , le xantphos **I-8** serait parfait pour la formation d'espèce stable tricoordiné monomère avec l'or (I).
- Le grand angle de morsure activerait la liaison Au-X (X=Cl, H, OR) ce qui faciliterait la métathèse.

Lorsque nous avons entrepris le travail présenté ci-dessous sur les complexes cationiques d'or associés au ligand XDPP **I-21**, l'état de la littérature était celui-ci.

Parallèlement à nos travaux, en 2009, l'équipe d'Ito a réalisé une étude expérimentale et mécanistique de la réaction de silylation deshydrogénative en présence des complexe xantphos et xy-xantphos tricoordinés chlorures d'or (I).⁴² Pour cela, les auteurs ont synthétisé et caractérisé par RMN un composé hydruure d'or **II-11** (Schéma II.17).

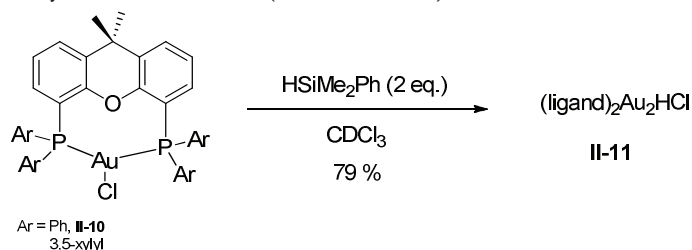


Schéma II.17. Synthèse d'hydruure de l'équipe d'Ito.

La structure de ce composé **II-11** n'a pas pu être élucidée de manière certaine malgré des études RMN de deutération et de spectrométrie de masse. Aucune structure rayon X n'a pu être obtenue. Selon les auteurs, la structure la plus probable serait celle contenant l'hydruure et le chlorure pontants (Schéma II.18).

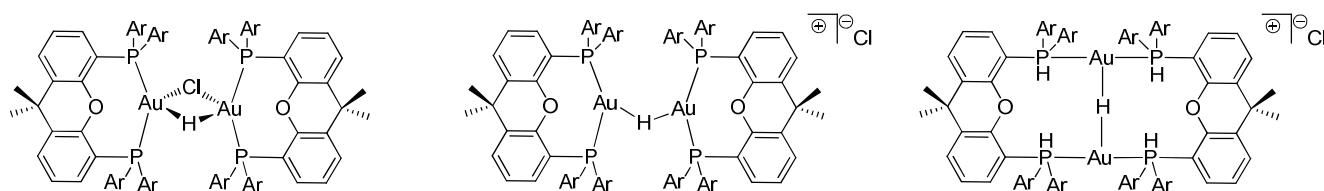


Schéma II.18. Hypothèses de structure du composé **II-11**.

Les auteurs observent que l'effet stérique des groupements aromatiques sur les phosphores a un effet important sur la « propreté » de la réaction. Dans le cas du xantphos, ils observent la formation de complexes tetracoordinés cationiques $[(\text{xantphos})_2\text{Au}_2\text{X}^+]$ en plus de la formation de l'hydruure d'or alors que dans le cas du 3,5-xylyl-xantphos la réaction de formation de l'hydruure est plus propre.

Un suivi GC de la réaction catalytique a alors été réalisé afin d'élucider le mécanisme de la réaction de silylation deshydrogénative en présence de complexe tricoordinés d'or. Après analyse des résultats, les auteurs proposent le mécanisme suivant (Schéma II.19):

⁴² H. Ito, T. Saito, T. Miyahara, C. Zhong, M. Sawamura *Organometallics* **2009**, 28, 4829.

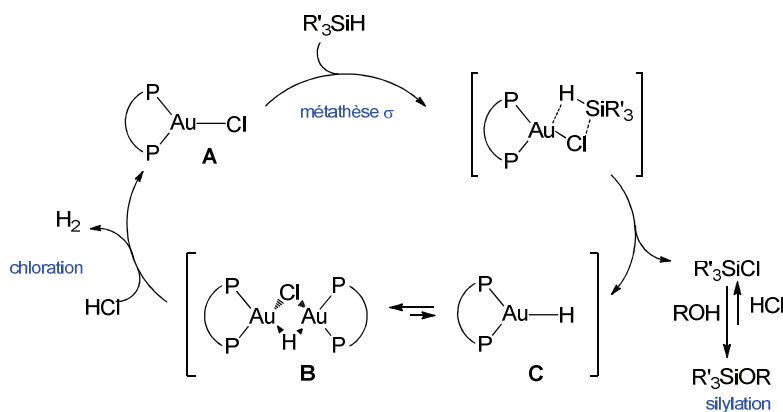


Schéma II.19. Deuxième mécanisme proposé par l'équipe de Ito.

Le cycle catalytique commencerait par une réaction de métathèse σ entre le composé **A** et l'silane. L'hydruure monomérique d'or **C** produit par la métathèse σ est piégé par le composé **A**, pour former l'espèce dinucléaire hydruure **B**. Le chlorosilane formé lors de la métathèse réagit alors avec l'alcool pour former le silyl éther et un équivalent de HCl. Les complexes d'or **B** et **C** sont alors chlorés par le HCl pour régénérer le composé **A** en produisant du H_2 . L'étape de silylation devrait être en équilibre avec la réaction de désilylation mais la réaction rapide entre HCl et le composé **B** déplace l'équilibre vers la formation du silyl éther.

L'étape de métathèse σ serait l'étape la plus lente ce qui expliquerait que seul le complexe **A** puisse être observé en RMN ^{31}P . Puis, après que tout l'alcool ait été consommé, l'hydruure **B** est observé puisque HCl n'est plus présent et que l'étape de chloration ne se déroule plus.

Plan de notre étude

Ainsi, en utilisant le XDPP **I-21** comme ligand phosphoré bidenté, nous avons choisi d'inscrire notre travail dans la compréhension du mécanisme de la réaction de silylation déshydrogénative catalysée par des complexes d'or cationiques.

Pour cela, nous avons synthétisé des complexes d'or (I) cationiques avec le ligand XDPP. Nous avons ensuite isolé un hydruure d'or portant des ligands phosphorés. Puis, nous avons réalisé un travail mêlant expérience et théorie afin de déterminer le mécanisme dans le cas des complexes cationiques d'or. Une étude a également été menée afin de comprendre le mécanisme de la protonation du ligand libre XDPP.

II. Synthèse des complexes XDPP- or (I) cationiques

1. Complexes cationiques d'or (I) présentant une diphosphine chélatante dans la littérature

L'étude des complexes d'or (I) cationiques chélates à 14 électrons, leur réactivité et leurs propriétés catalytiques restent largement inexplorées.⁴³ Seuls quelques complexes d'¹⁰ composés d'or (I) cationiques et de ligands chélates diphosphines ont été isolés et étudiés (Schéma II.20). La géométrie est quasi linéaire autour de l'atome d'or, les angles de morsure P-Au-P sont compris entre 163° et 176°.

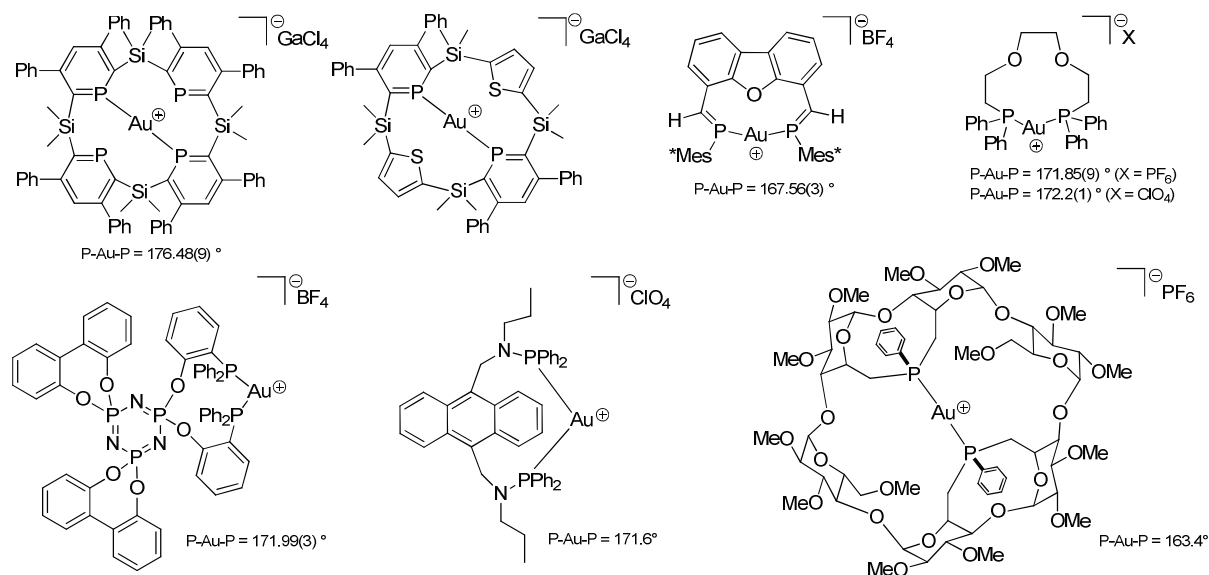


Schéma II.20. Complexes isolés d'or(I) présentant une diphosphine chélatante.

2. Coordination du XDPP à Au(I)

Nous avons synthétisé des complexes d'or cationiques associés au ligand XDPP **I-21** (Schéma II.21). La réaction de complexation du ligand bidente XDPP avec AuCl(tht) dans CH₂Cl₂ à température ambiante aboutit à la formation de deux espèces dans des proportions équivalentes (1/1).

⁴³ a) Mézailles, N. ; Avarvari, N. ; Maigrot, N. ; Ricard, L. ; Mathey, F. ; Le Floch, P. ; Cataldo, L. ; Berclas, T. ; Geoffroy, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3194. b) Deschamps, E. ; Deschamps, B. ; Dormieux, J. L. ; Ricard, L. ; Mézailles, N. ; Le Floch, P. *Dalton Trans.* **2006**, 594. c) Heuer, B. ; Pope, S. J. A. ; Reid, G. *Polyhedron* **2000**, 19, 743. d) Chan, W.-H. ; Mak, T. C. W. ; Che, C. M. *Dalton Trans.* **1998**, 2275. e) Ainscough, E. W. ; Brodie, A. M. ; Chaplin, A. B. ; O'Connor, J. M. ; Otter, C. A. *Dalton Trans.* **2006**, 1264. f) Xu, F.-B. ; Li, Q.-S. ; Wu, L.-Z. ; Leng, X.-B. ; Li, Z.-C. ; Zeng, X.-S. ; Chow, Y. L. ; Zhang, Z.-Z. *Organometallics* **2003**, 22, 633. g) Poorters, L. ; Armspach, D. ; Matt, D. ; Toupet, L. ; Choua, S. ; Turek, P. *Chem. Eur. J.* **2007**, 9448. h) Gibson, A. M. ; Reid, G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 1267.

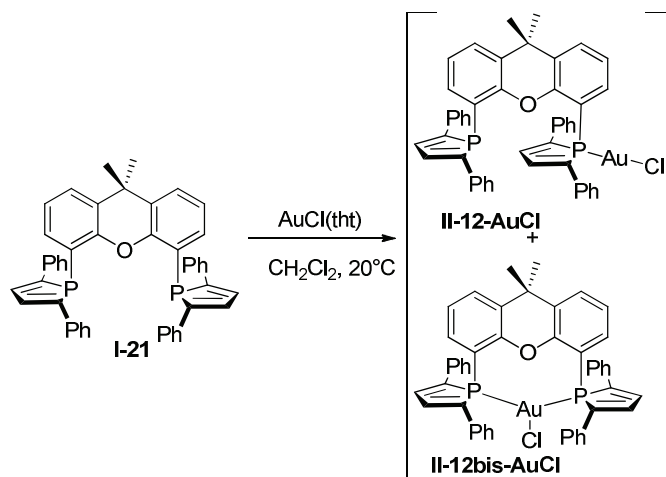


Schéma II.21. Synthèse des complexes d'or(I) chlorés.

L'étude des spectres RMN ^{31}P du mélange réactionnel montre la présence de trois signaux : un signal de 11.6 ppm d'une intensité relative de 2 et deux signaux d'une intensité relative de 1 à des déplacements chimiques de 30.3 ppm et -13.3 ppm. En comparant les spectres RMN du ligand libre et des complexes formés, on peut postuler la nature des espèces complexées. En effet, le déplacement chimique en RMN ^{31}P du ligand libre XDPP est de -15.9 ppm. Ainsi, le complexe dont le déplacement chimique du phosphore est de 11.6 ppm et intègre pour 2 phosphores semble être une espèce dicoordinée d'or(I) tandis que les signaux à 30.3 ppm et -13.3 ppm peuvent être attribués à un complexe monocoordiné avec le phosphore non coordonné à un déplacement chimique proche du ligand libre à -13.3 ppm.

Ces deux complexes résultent de la complexation des deux conformations du ligand libre qui sont en équilibre à température ambiante.

En effet, les calculs théoriques⁴⁴ menés au Chapitre II. VI. (vide infra) sur les conformères du ligand XDPP, ont montrés que la différence d'énergie entre les deux conformations du XDPP est de +2.9 kcal/mol (décrit au paragraphe suivant).

En effet, la première conformation correspond à la conformation dans laquelle les deux paires libres des phosphores pointent vers le plan de symétrie du ligand afin de pouvoir former un complexe chélate **II-12-AuCl**. Tandis que la deuxième conformation correspond à une conformation dans laquelle une paire libre d'un des deux atomes de phosphore pointe à l'extérieur. Ce conformère se situe à +2.9 kcal/mol au dessus de la première et permet d'expliquer la formation du complexe monodente **II-12bis-AuCl**.

Une inversion de l'atome de phosphore d'une des deux unités phosphole permet de changer de conformation. Ces deux conformations sont en équilibre. Les calculs DFT⁴⁵ montrent que la barrière d'inversion pour ce type de phosphole 1,2,5-tris aryl est d'environ 16 kcal/mol (ceci est en accord avec les expériences⁴⁶).

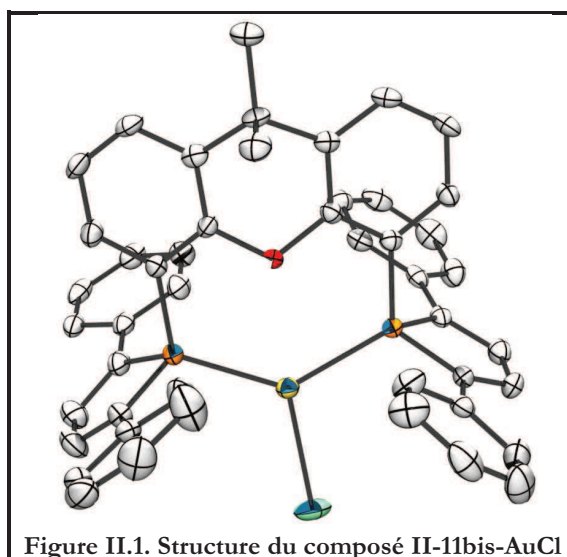
Des cristaux ont pu être obtenus par diffusion d'hexanes dans une solution saturée de composé **II-12-AuCl** et **II-12bis-AuCl**. Le seul composé que nous avons cristallisé est le

⁴⁴ Calculs DFT : B3PW91/6-311++G(d,p)//B3PW91/6-31G(d)

⁴⁵ Calculs DFT : B3PW91/6-311++G(d,p)

⁴⁶ W. Egan, R. Tang, G. Zon, K. Mislow *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 6205.

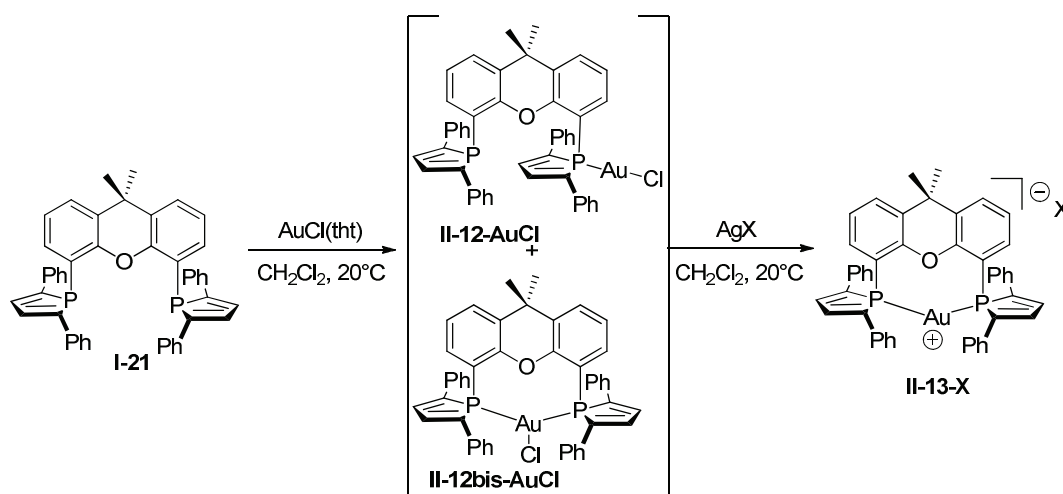
composé **II-12bis-AuCl** (Figure II.1). En dissolvant à nouveau les cristaux, le spectre RMN ^{31}P montre la réapparition des deux systèmes de signaux. En solution, il y a donc coexistence des deux espèces **II-12-AuCl** et **II-12bis-AuCl** quelque soit l'état solide cristallisé.



3. Abstraction du chlore par des sels d'argent

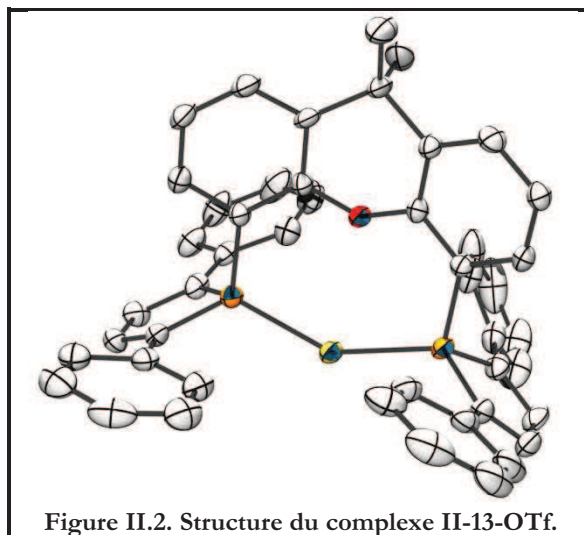
Afin d'obtenir un seul complexe défini, le chlore a été abstrait en utilisant différents sels d'argent : AgOTf , AgBF_4 , AgPF_6 , AgNTf_2 . L'addition de sels d'argent permet la formation d'un seul complexe présentant un seul signal RMN ^{31}P à un déplacement chimique entre 14.0 et 15.0 ppm selon le contre ion utilisé. Ce complexe a été isolé de manière quantitative sous forme de poudre jaune stable à l'air. La formation du composé **II-13-X** peut se réaliser "one pot" sans l'isolement préalable des complexes chlorés intermédiaires (Schéma II.22). Le complexe n'est pas hydraté.

Afin d'essayer de former le complexe **II-12bis-AuCl** pur sans le composé **II-12-AuCl**, le composé **II-13-X** a été placé en présence de sel LiCl dans différents solvants. Mais la réaction de métathèse de sels LiCl sur le complexe **II-13-X** n'a pas réussi et un mélange de composés **II-12-AuCl** et **II-12bis-AuCl** a été à nouveau obtenu. Les deux espèces sont bien en équilibre.



Les complexes cationiques **II-13-X** obtenus ont été analysés et caractérisés par RMN ^{31}P , ^1H , ^{13}C ainsi que par diffraction des rayons X.

Des cristaux jaunes en forme d'aiguilles de ce complexe ont été obtenus par diffusion d'hexane dans CH_2Cl_2 à température ambiante pour les composés **II-13-OTf** et **II-13-BF₄** et analysés par diffraction des rayons X (Figure II.2).



L'angle de morsure $\langle \text{P-Au-P} \rangle$ de ce composé **II-13-OTf** est de $146.97(4)^\circ$. Cet angle est bien plus faible que les angles des complexes d'¹⁰ composés d'or (I) cationiques synthétisés précédemment dans la littérature, puisque leurs angles étaient compris entre 163° et 176° .⁴³ (cf I. 1)). Ainsi, le ligand 1 contraint bien plus la géométrie autour du métal Au(I) en imposant une géométrie non linéaire. Les distances Au-P sont de $2.301(1)$ et $2.300(1)$ Å qui sont des distances or-phosphore classiques pour ce genre de complexes.⁴³

III. Synthèse et étude théorique d'un hydrure XDPP- or (I)

1. Synthèse et étude d'hydrure d'or dans la littérature

La formation de la liaison Au-H a été observée en phase gazeuse,⁴⁷ pourtant les fragments monométalliques Au-H caractérisés au sein d'une solution sont très rares.

Dans les processus cités dans le chapitre I. I. impliquant des réactifs de type H-Y (Y=H, BR₂, SiR₃), des intermédiaires Au-H ont été postulés^{48 c-e, 49 a, 41} par analogie avec les mêmes processus impliquant d'autres métaux de transition pour lesquels la liaison M-H a déjà été observée et caractérisée. Cependant, aucune espèce Au-H n'a été observée en solution avant 2008.⁵⁰

En 2008, l'équipe de Sadighi⁵¹ a obtenu le premier complexe hydrure d'or **II-14**. Ces complexes étaient stabilisés par des ligands de type NHC (N-hétérocyclique carbène) (Schéma II.23). Le complexe ainsi synthétisé a été isolé et caractérisé comme étant un complexe mononucléaire d'or. Par ailleurs, dans la même étude, un complexe dinucléaire d'or triangulaire cationique d'hydrure d'or **II-15**, isololobal avec H₃⁺ a été synthétisé (Schéma II.23). Il présente une interaction Au-Au avec une distance Au-Au de 2.7099 (4) Å.⁵² L'hydrure n'a pas pu être localisé et donc aucune distance de liaison Au-H n'a pu être obtenue.⁵¹

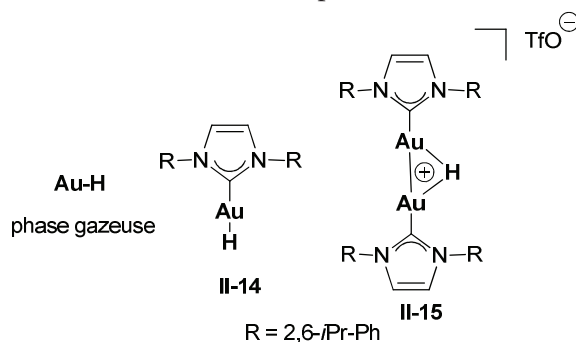


Schéma II.23. Fragments Au-H connus.

⁴⁷ a) Ringström, U. *Nature* **1963**, 198, 981. b) Ringström, U. *Ark. Fys.* **1964**, 27, 227. c) Raubenheimer, H. G. ; Cronje, J. *Gold, Progress in Chemistry, Biochemistry and Technology* p. 557; Ed. H. Schmidbaur, Wiley, Chichester, **1999**. d) Pyykkö, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 4412.

⁴⁸ Exemples de réactions homogènes d'hydrogénation catalysées par des complexes d'or : a) Muller, M. C. *Gold Bull.* **1974**, 7, 39. b) Abbiati, G. ; Arcadi, A., Bianchi, G. ; Di Giuseppe, S., Marinelli, F. ; Rossi, E. *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 6959. c) Gonzalez-Arellano, C. ; Corma, A. ; Iglesias, M. ; Sanchez, F. *Chem. Commun.* **2005**, 3451. d) Comas-Vives, A. ; Gonzalez-Arellano, C. ; Corma, A. ; Iglesias, M. ; Sánchez, F. ; Ujaque, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 4756. e) Comas-Vives, A. ; Gonzalez-Arellano, C. ; Boronat, M. ; Corma, A. ; Iglesias, M. ; Sánchez, F. ; Ujaque, G. *J. Catal.* **2008**, 254, 226.

⁴⁹ Exemples de réactions homogènes d'hydrosilylation catalysées par des complexes d'or : a) Ito, H.; Yajima, T.; Tateiwa, J.; Hosomi, A. *Chem. Commun.* **2000**, 981. b) Corma, A.; González-Arellano, C.; Iglesias, M.; Sánchez, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 7820. c) Debono, N.; Iglesias, M.; Sánchez, F. *Adv. Synth. Catal.* **2007**, 349, 2470. d) Lantos, D.; Contel, M.; Sanz, S.; Bodor, A.; Horváth, I. T. *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 1799. e) Wile, B. M.; McDonald, R.; Ferguson, M. J.; Stradiotto, M. *Organometallics* **2007**, 26, 1069.

⁵⁰ Exemples de fragments Au-H observés en phase gazeuse : a) Ringström, U. *Nature* **1963**, 198, 981. b) Wang, X.; Andrews, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 12899. c) Wang, X.; Andrews, L. *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106, 3744. d) Andrews, L. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, 33, 123. e) Khairallah, G. N.; O'Hair, R. A. J.; Bruce, M. I. *Dalton Trans.* **2006**, 3699.

⁵¹ Tsui, E. Y. ; Müller, P. ; Sadighi, J. P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 8937.

⁵² Quelques exemples de distances Au-Au courtes : a) Khan, M. N. I. ; Wang, S. ; Fackler, J. P. *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 3579. b) Heinrich, D. D.; Wang, J.-C.; Fackler, J. P. *Acta Crystallogr. Sect. C* **1990**, 46, 1444. c) Hao, L. ; Lachicotte, R. J. ; Gysling, H. J.; Eisenberg, R. *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 4616.

La réaction de **II-15** (hydrure dinucléaire) avec un équivalent de *t*BuONa a permis la formation de **II-14**, l'hydrure mononucléaire. Ainsi, la formation d'hydrure mononucléaire et dinucléaire est une réaction renversible (Schéma II.24). Dans ces conditions, l'hydrure **II-15** semble présenter un faible caractère acide.

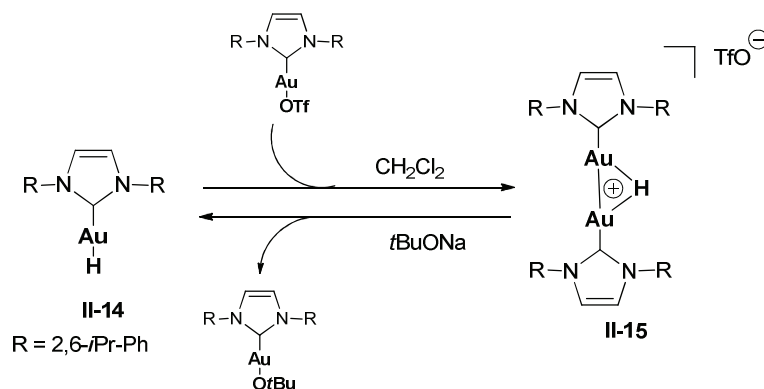


Schéma II.24. Réactivité de **II-14** et **II-15**.

Les espèces du type « phosphine-Au-H » sont des intermédiaires catalytiques postulés dans de nombreux mécanismes.¹ Pourtant, il n'existe pas à notre connaissance dans la littérature, d'hydrure d'or complexé par des phosphines comme ligand isolé et caractérisé entièrement. En effet, les espèces du type [(R₃P)AuCl] sont facilement réduites en présence de source d'hydrure en clusters d'or ou bien en nanoparticules d'or stabilisées par les phosphines.⁵³ La caractérisation et l'isolement d'espèce du type [(R₃P)AuH] n'est donc pas évidente.

Le ligand XDPP **I-21** possède des propriétés électroniques et géométriques particulières, puisqu'il possède deux unités phospholes π -acceptrice ainsi qu'un grand angle de morsure (cf I.). Ces propriétés peuvent permettre la stabilisation d'une espèce de type « phosphine-Au-H ». (cf. Partie I Chapitre I).

2. Synthèse et caractérisation d'un hydrure d'or-XDPP

a) Mise en place des conditions expérimentales

Pendant cette thèse, plusieurs essais ont été réalisés afin de synthétiser un hydrure d'or contenant des ligands phosphines en présence de différents réactifs hydrures. Cependant, dans la plupart des cas, quelque soit les réducteurs employés (NaBEt₃H, HSiEt₃, HSiPh₃) et les conditions expérimentales utilisées de température (-78°C, t.a.) ou de solvant (THF, CH₂Cl₂, CH₃CN, CHCl₃) ces réactions ont mené à des mélanges d'or (0) colloïdal. Aucun signal en RMN ³¹P pouvant correspondre à un autre composé que le ligand libre n'a été observé.

⁵³ Synthèses de clusters d'or achiraux : a) Albano, V. G.; Bellon, P. L.; Sansoni, M.; Manassero, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1970**, 1210. b) Bellon, P.; Manassero, M.; Sansoni, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 1481. c) Bartlett, P. A.; Bauer, B.; Singer, S. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 5085. d) Safer, D.; Bolinger, L.; Leigh Jr., J. S. *J. Inorg. Biochem.* **1986**, *26*, 77. e) Woehrle, G. H.; Warner, M. G.; Hutchison, J. E. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 9979. f) Nunokawa, K.; Onaka, S.; Yamaguchi, T.; Ito, T.; Watase, S.; Nakamoto, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2003**, *76*, 1601. Synthèses de clusters d'or chiraux : a) Tamura, M.; Fujihara, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15742. b) Yanagimoto, Y.; Negishi, Y.; Fujihara, H.; Tsukuda, T. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 11611. c) Gautier, C.; Bürgi, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7077. d) Gautier, C.; Bürgi, T. *Chem Phys. Chem.* **2009**, *10*, 483. e) Noguez, C.; Garzón, I. L. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 757.

Seule la réduction du complexe **II-13-BF₄** en présence de 0.5 équivalent de HSiMe₂Ph comme agent hydrure dans le THF à -78°C a permis l'apparition d'un signal RMN ³¹P à 23.8 ppm (Schéma II.25). Le complexe hydrure est alors isolé sous forme d'une poudre jaune après précipitation à l'hexane, lavage à Et₂O et filtration sous azote à température ambiante avec 95% de rendement. Lorsque la réaction est réalisée à température ambiante, la formation du complexe hydrure est minoritaire (environ 5 %) tandis que la formation d'or (0) est la réaction prépondérante.

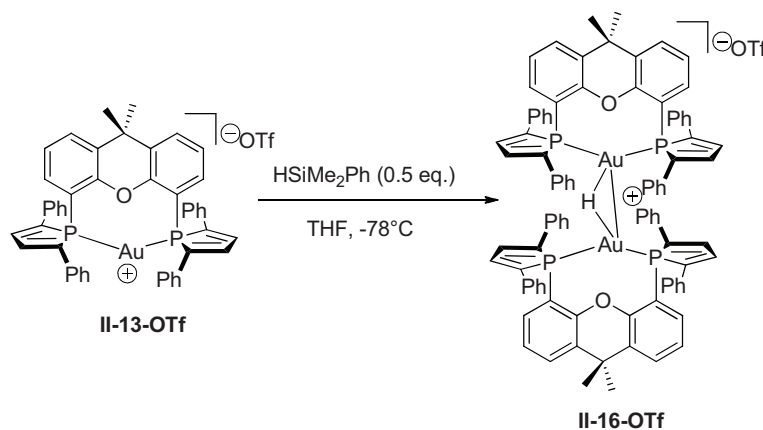


Schéma II.25. Synthèse du complexe II-16-OTf.

b) Analyse RMN et expérience de deutération

L'analyse de la RMN ¹H du complexe hydrure ne permet pas de montrer l'existence évidente d'hydrure dans ce composé. En effet, seuls les protons vinyliques et aromatiques correspondant au squelette xanthène et aux phospholes sont visibles. Cependant, lorsque l'on réalise un spectre RMN ³¹P couplé ¹H, un doublet à 23.8 ppm est observé avec une constante de couplage de ²J_{HP} de 54.2 Hz ce qui atteste de la présence d'un hydrogène couplant avec les quatre phosphores du ligand de manière équivalente à l'échelle de temps de l'expérience RMN (Figure II.3).

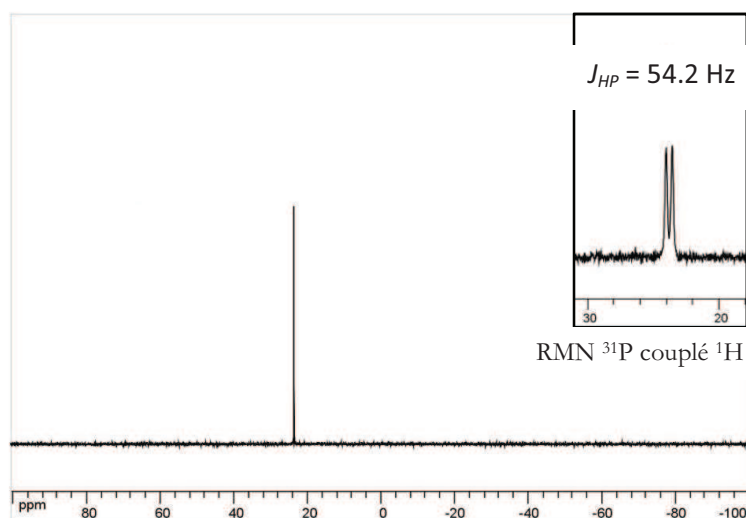


Figure II.3. Spectre RMN ³¹P et spectre RMN ³¹P couplé ¹H (en miniature) de II-16-OTf.

Afin de prouver l'existence de l'hydruure, la deutération du complexe a été réalisée. Pour cela, l'hydruure deutéré DSiMe_2Ph a été synthétisé.⁵⁴ Le composé silylé chloré est placé en présence de LiAlD_4 dans l'éther éthylique au reflux pendant 24h. Après traitement à l'eau et extraction à l'hexane, le composé DSiMe_2Ph est isolé avec un rendement de 56% (Schéma II.26).

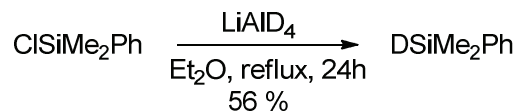
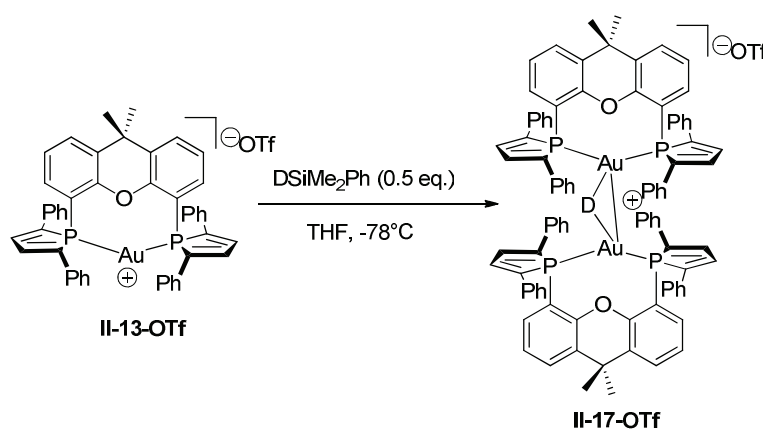
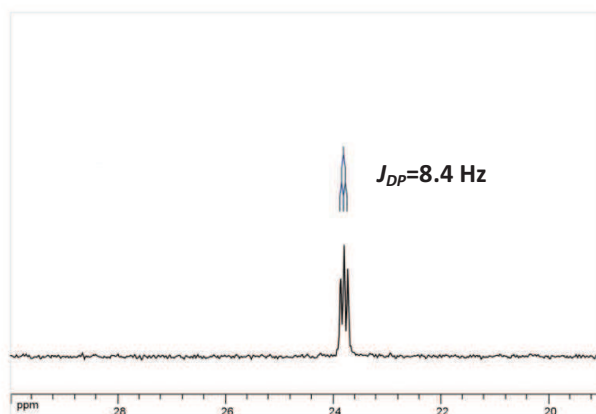


Schéma II.26. Synthèse du silane deutéré.

Selon le même mode opératoire que précédemment, le composé deutéré **II-17-OTf** a été synthétisé avec 96 % de rendement sous forme d'une poudre jaune (Schéma II.27).

Schéma II.27. Synthèse du complexe **II-17-OTf**.

Le spectre RMN ^{31}P découplé ^1H de **II-17-OTf** montre un triplet (1/1/1) d'une constante $^2J_{DP}$ de 8.4 Hz (Figure II.4). Le triplet s'explique par le spin du deutérium qui est égal à 1 tandis que celui de l'hydrogène est de $1/2$. Le deutérium est donc entouré de phosphores équivalents couplant avec le deutérium.

Figure II.4. RMN ^{31}P de **II-17-OTf** dans CH_2Cl_2 .

⁵⁴ Pawlenko S., in *Houben Weyl, Methoden der Organischen Chemie*, Bd. 13/5, p. 90, Eds. Müller, E. and Bayer, O. Thieme Verlag, Stuttgart, New York **1980**.

Le spectre RMN du deutérium ^2H a été réalisé (Figure II.5). Il montre la présence d'un quintuplet caractéristique à un déplacement de 7.04 ppm et une constante de couplage deutérium-phosphore $^2J_{DP}$ de 8.4 Hz. Ce quintuplet atteste de la présence d'un deutérium entouré de quatre phosphores équivalents. De plus, la relation reliant les couplages de deux composés présentant des isotopes différents et les rapports gyromagnétiques est vérifiée dans l'étude de deutération de **II-17-OTf** $\frac{J_{HP}}{J_{DP}} = \frac{\gamma_H}{\gamma_D}$. Dans le cadre de notre expérience les couplages mesurés sur les spectres RMN ^{31}P et ^2H montrent que : $\frac{J_{HP}}{J_{DP}} = \frac{54.2}{8.4} = 6.45$. Or d'après les constantes gyromagnétiques du proton et du deutérium, on a la relation : $\frac{\gamma_H}{\gamma_D} = \frac{26.753}{4.107} = 6.51$.⁵⁵ L'adéquation entre les résultats expérimentaux et théoriques est excellente.

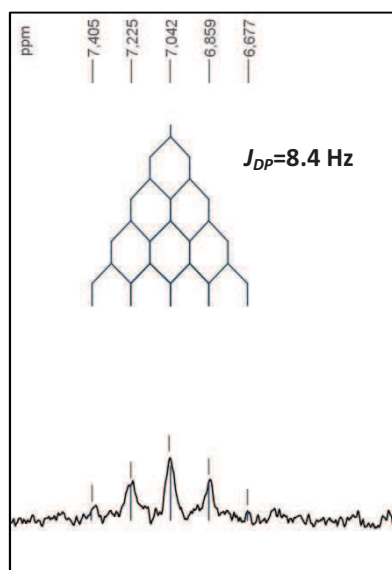


Figure II.5. Spectre RMN ^2H de **II-17-OTf** dans CH_2Cl_2 .

Cependant, le déplacement chimique de l'hydruure (7.04 ppm) n'est pas classique puisque ces hydruures se situent en règle générale (dans le cas d'hydruure d'autres métaux tels que l'iridium ou bien le rhodium) dans les zones de déplacements chimiques négatifs ou bien faiblement positifs.⁵⁶ Cependant, l'équipe de Sadighi n'a pas non plus observé des déplacements chimiques classiques pour les complexes hydruures NHC-Au(I) . En effet, l'hydruure du complexe monomère **II-14** résonne à 5.11 ppm dans le benzène et à 3.38 ppm dans le CD_2Cl_2 et l'hydruure du complexe dimérique **II-15** résonne à 0.42 ppm.

En première approximation, nous pouvons proposer une explication quant au déblindage de l'hydruure du complexe **II-16-OTf**. On peut suggérer que le déblindage dans le cas des ligands XDPP provient du caractère fortement π -accepteur des ligands XDPP ce qui a pour effet d'augmenter l'acidité du pont hydruure et donc de déblinder ce dernier.

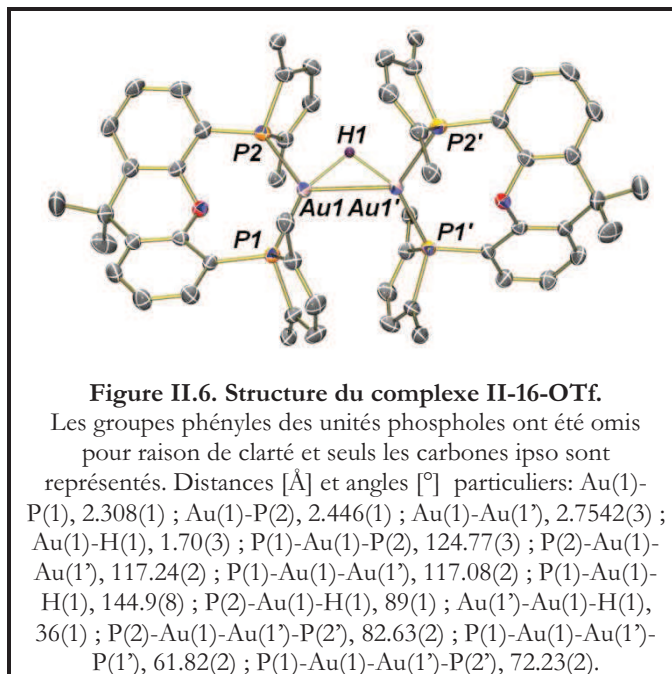
Ainsi, ces expériences de deutération suggèrent que le complexe hydruure n'est pas un monomère mais un dimère d'or présentant quatre phosphores équivalents.

⁵⁵ *Handbook of high resolution multinuclear NMR*, Brevard, C. ; Granger, P. Wiley and sons, New York, 1981.

⁵⁶ Hrobarik, P. ; Hrobarikova, V. ; Meier, F. ; Repisky, M. ; Komorovsky, S.; Kaupp, M. *J. Phys. Chem. A* **2011**, 115, 5654.

c) Caractérisation RX

Des cristaux du composé **II-16-OTf** ont été obtenus par diffusion d'hexanes dans une solution du composé hydruure dans le CH_2Cl_2 à température ambiante. L'analyse par diffraction des rayons X a permis l'obtention de la structure présentée (Figure II.6).

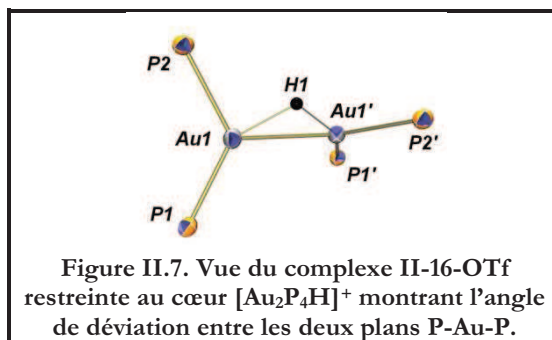


- La molécule contient un axe C2 cristallographique. L'atome H(1) et le milieu de la liaison Au(1)-Au(1') sont sur l'axe.
- Distance Au-Au : l'hydruure pont de manière symétrique avec un mode de coordination μ^2 les fragments (XDPP)Au. Les fragments (XDPP)Au sont séparés d'une distance de 2.7542 (3) Å. Cette distance Au-Au suggère une interaction Au-Au.⁵⁷ Par ailleurs, le complexe dimérique **II-15** de l'équipe de Sadighi a mis en évidence une distance Au-Au plus courte de 2.7099 (4) Å.
- Distance Au-H : L'hydrogène pontant a été localisé. Ainsi, la distance Au-H est de 1.70 (3) Å. La comparaison avec l'hydruure dimérique de l'équipe de Sadighi ne peut pas être faite puisque l'hydrogène du composé **II-15** n'a pas été localisé. Leur tentative de localisation par la méthode de la différence de Fourier n'a pas réussi à cause d'un environnement trop bruyant autour des deux atomes d'or. Dans le cas du complexe monomérique **II-14**, l'hydrogène a été placé par la méthode de « second residual density maximum ».⁵¹ Par ailleurs, aucune comparaison ne peut être faite avec des complexes du type [AuHM] (M=autres métaux) puisque les longueurs de liaison Au-H varient considérablement. En effet, dans le complexe $[(\text{PPh}_3)_3(\text{CO})\text{Ru}(\mu^2\text{-H})_2\text{Au}(\text{PPh}_3)]^+$, la distance Au-H est de 1.61

⁵⁷ Exemple de distances Au-Au courtes : a) Khan, M. N. I. ; Wang, S. ; Fackler, J. P. *Inorg Chem.* **1989**, 28, 3579. b) Heinrich, D. D. ; Wang, J. -C. ; Fackler, J. P. *Acta Crystallogr. Sect. C* **1990**, 46, 1444. c) Hao, L.; Lachicotte, R. J.; Gysling, H. J.; Eisenberg, R. *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 4616.

(4) Å⁵⁸ tandis que dans le complexe [(dppm)₂Ru(μ²-H)₂Au(PPh₃)]⁺ la distance Au-H est de 1.98 (6) Å⁵⁹ (dppm=bis-diphenylphosphinométhane).⁶⁰

- Orientation des unités (XDPP)Au et distances Au-P (Figure II.7):



Les deux fragments ne sont pas coplanaires, l'angle de torsion entre les deux plans étant de 61.82(2)°. On peut postuler que cette torsion provient de l'encombrement stérique des groupements diphenylphosphole et non d'un effet électronique.

Par ailleurs, les distances Au-P sont très différentes ce qui est assez étonnant. En effet, les distances Au-P(1) et Au-P(1') (2.308 (1)Å) sont plus courtes que les distances Au-P(2) et Au-P(2') (2.446 (1)Å). Ce résultat est inattendu si on considère que les deux atomes de phosphores P1 et P1' sont quasiment *trans* par rapport au ligand hydrure, or le ligand hydrure est connu pour exercer une forte influence *trans*.

3. Réactivité de l'hydrure d'or synthétisé : stabilité en solution

Le complexe hydrure est peu soluble dans les solvants tels que l'hexane, le toluène et le Et₂O mais est très soluble dans les solvants chlorés.

Il se décompose en 18h dans CH₂Cl₂ à température ambiante pour former le complexe **II-18-OTf** ainsi que de l'or (0) colloïdal (Schéma II.28). Le complexe **II-18-OTf** présente des signaux caractéristiques en RMN ³¹P : un triplet à 40.7 ppm avec un couplage ²J_{pp} de 196 Hz, un doublet à 16 ppm de couplage ²J_{pp} de 196 ppm et un singulet à -12.4 ppm qui est caractéristique d'un complexe d'or tricoordiné.

⁵⁸ Alexander, B. D.; Gomez-Sal, M. P.; Gannon, P. R.; Blaine, C. A.; Boyle, P. D.; Mueting, A. M.; Pignolet, L. H. *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 3301.

⁵⁹ Alexander, B. D.; Johnson, B. J.; Johnson, S. M.; Boyle, P. D.; Kann, N. C.; Mueting, A. M.; Pignolet, L. H. *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 3506.

⁶⁰ Sélections de distances Au-H dans des complexes [M-H-Au]⁺ : a) Lehner, H.; Matt, D.; Pregosin, P. S.; Venanzi, L. M.; Albinati, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 6825. b) Albinati, A.; Chaloupka, S.; Currao, A.; Klooster, W. T.; Koetzle, T. F.; Nesper, R.; Venanzi, L. M. *Inorg. Chim. Acta* **2000**, 300-302, 903. c) Alexander, B.D.; Johnson, B. J.; Johnson, S. M.; Casalnuovo, A. L.; Pignolet, L. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 4409.

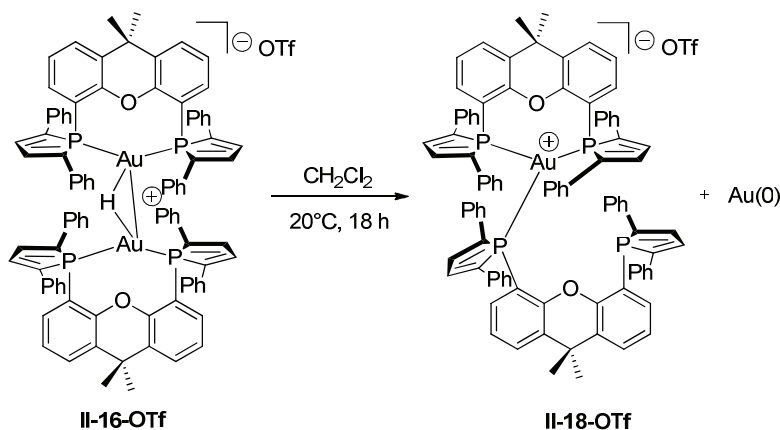
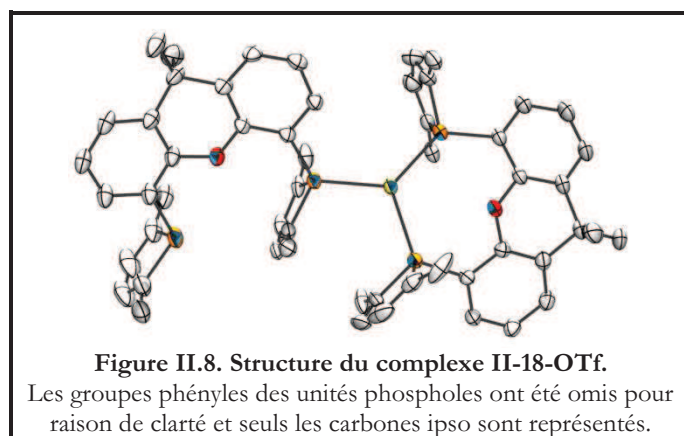


Schéma II.28. Synthèse du complexe II-18-OTf.

Le complexe **II-18-OTf** a été analysé et caractérisé par RMN ^{31}P , ^1H , ^{13}C ainsi que par diffraction des rayons X.

Des cristaux sous forme d'aiguilles jaunes ont été obtenus par diffusion d'hexanes dans une solution de **II-18-OTf** dans le CH_2Cl_2 (Figure II.8).



Le composé **II-18-OTf** possède un angle de morsure $\langle \text{PAuP} \rangle$ de $120.58(3)^{\circ}$ qui est plus faible que celui du composé **II-13-OTf** ($146.97(4)^{\circ}$). Ceci montre la flexibilité du ligand XDPP vis-à-vis de la coordination aux métaux grâce à l'angle de morsure. Par ailleurs, à la différence du xantphos qui peut former le complexe homoleptique tétracoodiné à 18 électrons $[\text{Au}(\text{xantphos})_2]^+$, le XDPP, en raison de l'encombrement stérique des unités phosphore, ne peut pas adopter ce type de coordination.⁶¹

⁶¹ a) Pintado-Alba, A. ; de la Riva, H. ; Nieuwhuyzen, M. ; Bautista, D. ; Raithby, P. R. ; Sparkes, H. A. ; Teat, S. J. ; Lopez-de-Luzuriaga, J. M. ; Lagunas, M. C. *Dalton Trans.* **2004**, 3459. b) Deak, A.; Megyes, T.; Tarkanyi, G.; Kiraly, P.; Biczok, L.; Palinkas, G.; Stang, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 12668.

4. Etude théorique du complexe hydrure d'or

Afin de comprendre la structure électronique du complexe hydrure XDPP formé, une étude DFT a été menée.

a) Méthode de calcul

Les calculs ont été réalisés avec le programme Gaussian 03.⁶² La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)⁶³ a été appliquée au complexe $[(XDPP)_2Au_2(\mu^2-H)]^+$ avec la fonctionnelle B3PW91.⁶⁴

Les calculs ont été menés sur la structure du complexe en incluant les substituants phényles mais en remplaçant les méthyles du squelette xanthène par des hydrogènes. Un potentiel de cœur quasi relativiste a été utilisé afin de modéliser les 60 électrons de cœur les plus profonds des atomes d'or.⁶⁵ La base employée sur le métal est une base quadruple zêta associée au pseudo-potentiel Def2-QZVP.⁶⁶ La base 6-31+G* a été utilisée pour les atomes directement liés au centres métalliques (les atomes de phosphores et l'hydrure pontant).⁶⁷ La base 3-21G* a quant à elle été utilisée pour les cycles phospholes⁶⁸ et la base 3-21G pour les groupements phényles portés par les cycles phospholes et pour le squelette xanthène.⁶⁹

Les minimums d'énergies ont été caractérisés par les calculs de fréquences de vibration.

b) Optimisation

La géométrie de **II-16** a été optimisée sans contrainte de symétrie (Figure II.9). Malgré divers essais, la présence d'une très petite fréquence imaginaire à -9.7650 cm^{-1} n'a pas pu être évitée. Cette fréquence correspond principalement à la rotation d'un groupe phényle sur une unité phosphole du ligand XDPP.

⁶² Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A., Jr.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian 03*, revision C.02; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, **2004**.

⁶³ a) Parr, R. G.; Yang, W. *DFT*; Oxford University Press: Oxford, U.K., **1989**. b) Ziegler, T. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 651.

⁶⁴ a) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648. b) Perdew, J. P.; Wang, Y. *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 13244. c) Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098.

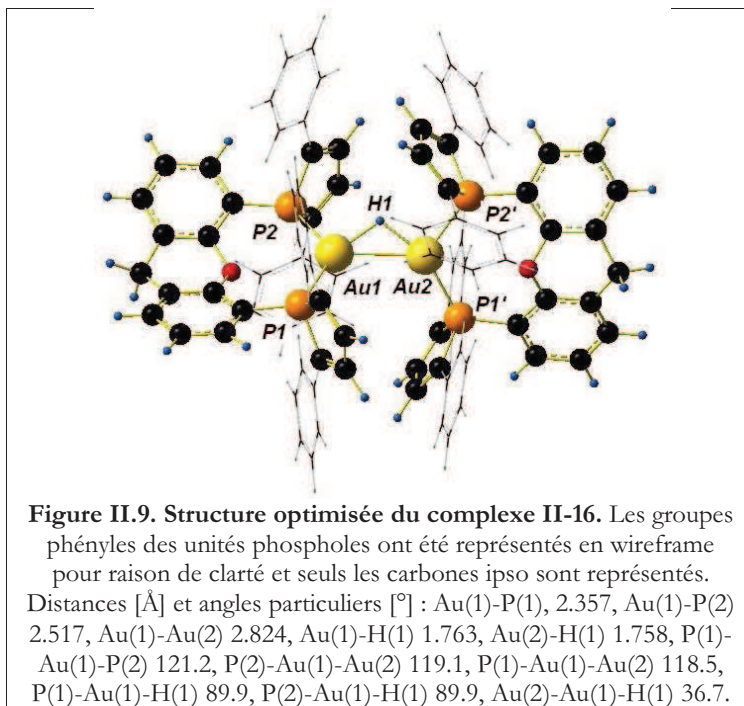
⁶⁵ Andrae, D.; Häussermann, U.; Dolg, M.; Stoll, H.; Preuss, H. *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 123.

⁶⁶ Weigend, F.; Ahlrichs, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297.

⁶⁷ Clark, T.; Chandrasekhar, J.; Spitznagel, G. W.; Von Ragué Schleyer, P. J. *Comput. Chem.* **1983**, *4*, 294.

⁶⁸ Pietro, W. J.; Francl, M. M.; Hehre, W. J.; Defrees, D. J.; Pople, J. A.; Binkley, S. J. *Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5039.

⁶⁹ Binkley, S.; Pople, J. A.; Hehre, W. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 939.



L'accord des données calculées par DFT avec les données de la structure expérimentale pour le composé **II-16** est tout à fait correct (Tableau II.1).⁷⁰

Distance / Angle ⁷¹	Exp.	DFT
Au(1)-P(1)	2.308(1)	2.357
Au(1)-P(2)	2.446(1)	2.517
Au(1)-Au(2)	2.7542(3)	2.824
Au(1)-H(1)	1.70(3)	1.763
Au(2)-H(1)	1.70(3)	1.758
P(1)-Au(1)-P(2)	124.77(3)	121.2
P(2)-Au(1)-Au(2)	117.24(2)	119.1
P(1)-Au(1)-Au(2)	117.08(2)	118.5
P(1)-Au(1)-H(1)	144.9(8)	147.3
P(2)-Au(1)-H(1)	89(1)	89.9
Au(2)-Au(1)-H(1)	36(1)	36.7
P(2)-Au(1)-Au(2)-P(1')	72.23(2)	69.8
P(2)-Au(1)-Au(2)-P(2')	82.63(2)	82.6
P(1)-Au(1)-Au(2)-P(1')	61.82(2)	57.5
P(1)-Au(1)-Au(2)-P(2')	72.23(2)	70.3

Tableau II.1. Distances (Å) et angles (°) du complexe II-16 dans les structure RX et calculés

⁷⁰ Il est à noter que l'on compare des calculs dans le vide avec des données en phase solide. Ceci constitue une limitation à notre comparaison.

⁷¹ Pour une meilleure comparaison entre la structure RX et calculée, Au(1') dans la structure RX a été renommée Au(2) dans le tableau.

- Distance Au-H : la distance Au-H calculée est de 1.76 Å tandis que la distance dans les cristaux est de 1.70 (3) Å. Les calculs DFT reproduisent bien la longueur de liaison expérimentale trouvée entre l'or et l'hydrure.
- Angles de torsion : Les calculs DFT reproduisent bien aussi les angles de torsions expérimentaux obtenus. Par exemple les angles P(2)-Au(1)-Au(2)-P(2') (exp : 82.63 (2) / calc : 82.6) et P(2)-Au(1)-Au(2)-P(1') (exp : 72.23 (2) / calc : 69.8).
- Les distances autour des centres métalliques sont surestimées d'environ 0.07 Å par le calcul DFT.
- Distances Au-P : Tout comme les distances Au-P dans la structure RX diffèrent de 0.14 Å, les deux longueurs de liaisons Au-P obtenus par le calcul diffèrent de 0.16 Å. Dans les deux cas, les distances Au-P les plus longues sont celles qui sont approximativement en cis par rapport au ligand hydrure.
- Angles : une différence de 2° est observée entre les données expérimentales et calculées.
- Comparaison distances Au-Au et Au-H avec les calculs de Berger et al. : Dans une revue récente, Berger et al.⁷² étudient l'entité $[\text{Au}_2\text{H}^+]$. Les distances obtenues (Au-Au = 2.60 Å / Au-H = 1.69 Å) sont plus courtes que les distances obtenues dans le cas du ligand XDPP (Au-Au = 2.824 Å / Au-H = 1.763 Å). Ces différences peuvent peut être expliquées par la présence du ligand π -accepteurs XDPP sur le fragment $[\text{Au}_2\text{H}^+]$ dans notre système.

c) Analyse des Orbitales Moléculaires

Afin de comprendre de quelle façon le ligand hydrure est lié au centre métallique dans le complexe **II-16**, une analyse orbitalaire a été entreprise sur la structure globale ainsi que sur différents fragments.

La forme de l'orbitale la plus haute occupée HOMO pour le complexe **II-16** est donc obtenue par l'optimisation de géométrie du complexe **II-16** (Figure II.10). Comment expliquer la forme de cette orbitale moléculaire ?

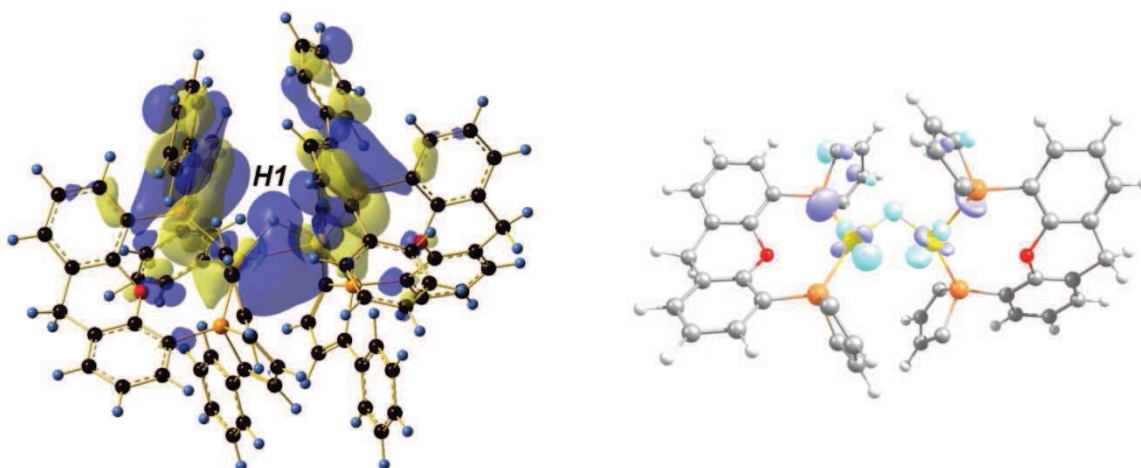


Figure II.10. Deux visualisations de la HOMO du complexe **II-16** obtenue par calcul DFT.

⁷² Berger, R. J. F. Z. *Naturforsch* **2009**, 64b, 388.

Le complexe $[(\text{XDPP})_2\text{Au}_2(\mu^2\text{-H})]^+$ peut être vu comme résultant de l'interaction entre un hydruure H^- et le fragment $[(\text{XDPP})_2\text{Au}_2]^{2+}$ (**A**). Le dimère dicationique **A** peut à son tour être décomposé en deux fragments identiques $[(\text{XDPP})\text{Au}]^+$ (**B**), complexes $d^{10}\text{-ML}_2$ adoptant naturellement une géométrie coudée⁷³ (Schéma II.29).

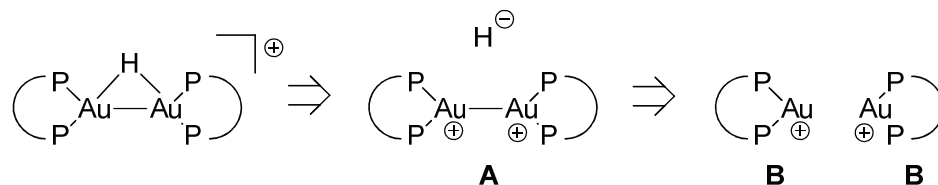


Schéma II.29. Décomposition du dimère hydruure d'or.

La construction du diagramme d'OM complet (Figure II.XX) du dimère **A** révèle l'existence de deux orbitales la LUMO et la HOMO-9 possédant la géométrie adaptée afin de pouvoir interagir ensuite avec l'orbitale 1s (HOMO) du ligand hydruure (Figure II.11).

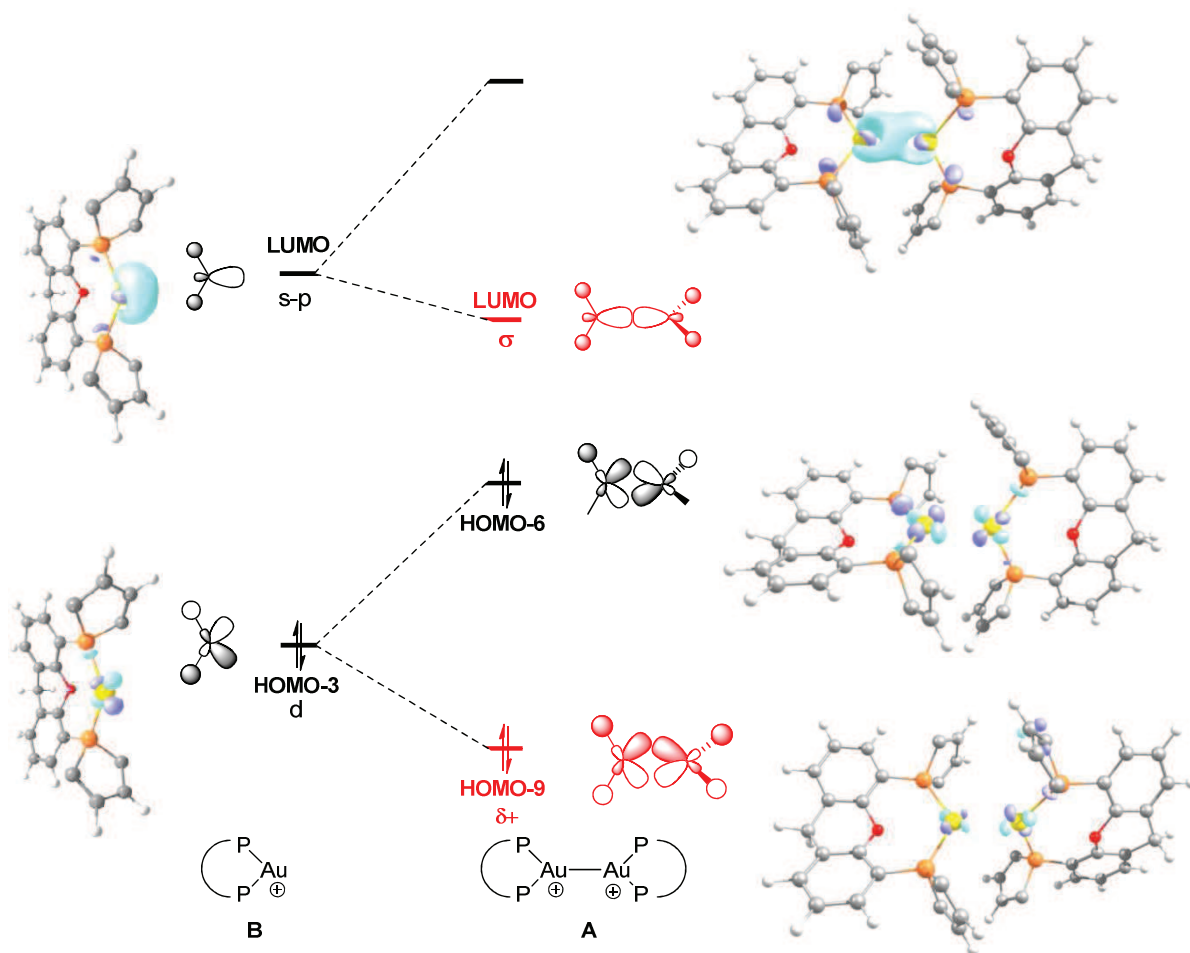


Figure II.11. Diagramme complet de formation des OM du dimère **A** (en rouge : orbitales de symétrie adaptée pour l'interaction avec H^-).

L'orbitale la plus basse vacante (LUMO) du fragment **B** est principalement une orbitale hybride s-p sur le métal avec une légère contribution sur les ligands.⁷³ Ainsi, la LUMO du dimère **A** résulte de la combinaison liante des LUMO du fragment **B**. Cette orbitale moléculaire σ est largement développée entre les deux centres métalliques, et sa symétrie pseudo-cylindrique autour de l'axe Au-Au permet une interaction avec l'orbitale 1s (HOMO) du ligand hydrure. Cette interaction entre les deux fragments d'or sera alors une interaction stabilisante de deux orbitales moléculaires à deux électrons.

De plus, la combinaison liante des orbitales occupées d (HOMO-3) du fragment **B** produit l'OM δ^+ (HOMO-9) du dimère **A** qui a la géométrie appropriée pour interagir avec l'orbitale 1s (HOMO) du ligand hydrure (Schéma II.30). Cette interaction sera une interaction déstabilisante de 2 orbitales moléculaires à 4 électrons. L'orbitale δ^+ n'est pas la HOMO du système complet mais c'est l'orbitale de symétrie appropriée pour interagir avec l'orbitale 1s de l'hydrure (Schéma II.30).

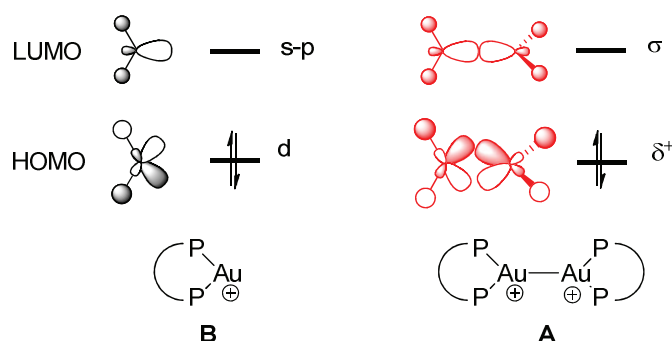


Schéma II.30. Schéma simplifié des orbitales frontières du monomères coudé **B** $[\text{L}_2\text{Au}]^+$ et du dimère dicationique **A** $[\text{L}_2\text{AuAuL}_2]^{2+}$ intéressantes pour le diagramme d'interaction expliqué au schéma suivant.

Ainsi, une interaction à 3 orbitales moléculaires et 4 électrons est à considérer. La forme de l'orbitale la plus haute occupée (HOMO) du complexe **II-16** entier résulte donc de la combinaison de deux interactions : une interaction liante entre la HOMO du ligand hydrure 1s avec l'orbitale σ du dimère **A** et une interaction antiliante entre la HOMO du ligand hydrure 1s avec l'orbitale δ^+ du dimère **A** (Figure II.12).⁷⁴

⁷³ Jean Y. *Molecular Orbitals of Transition Metal Complexes*, p. 83-84, Oxford University Press, London **2005**.

⁷⁴ Jean Y. and Volatron F. *An Introduction to Molecular Orbitals*, Chapter 6, Oxford University Press, New York **1996**.

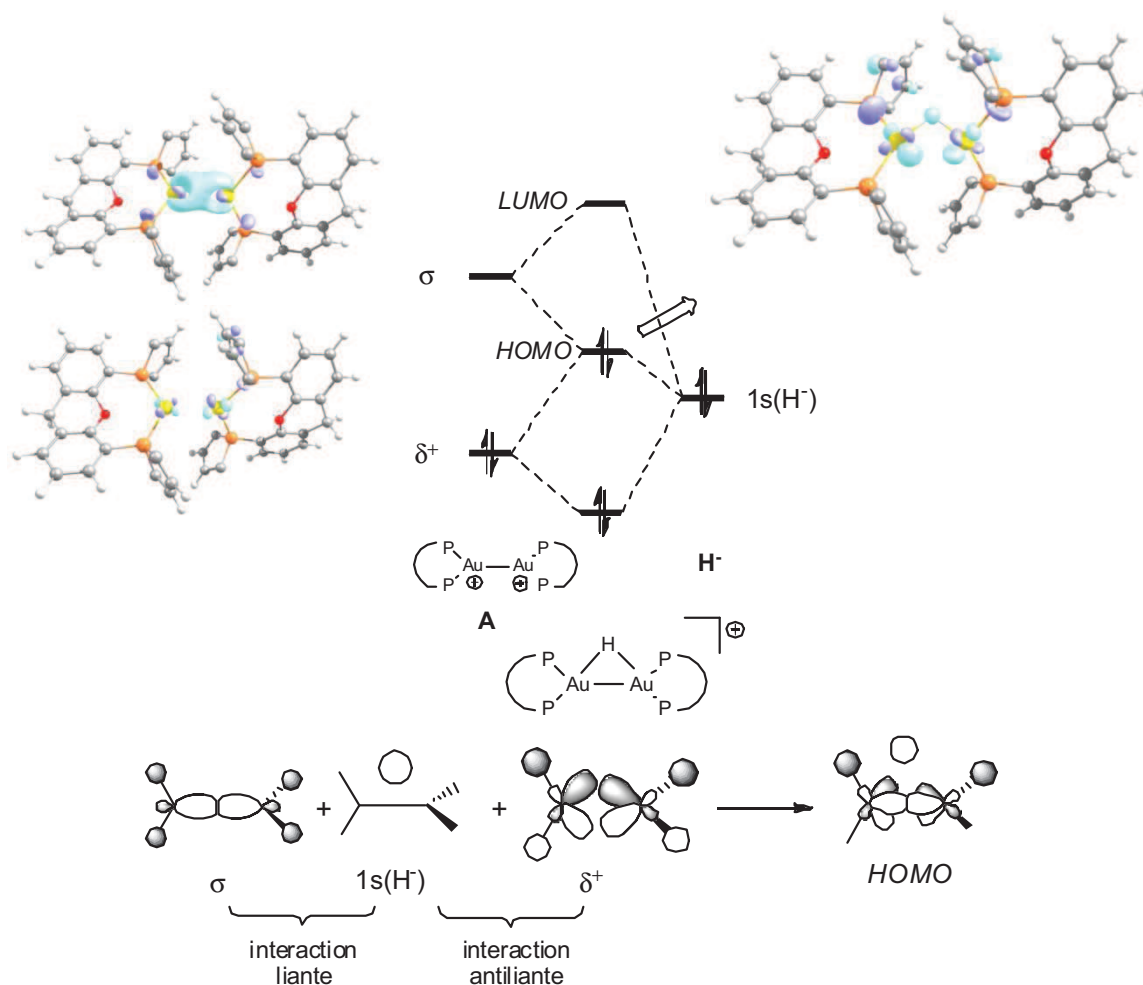


Figure II.12. Diagramme d'interaction à trois orbitales permettant l'explication de l'interaction entre H^- et le fragment $[L_2AuAuL_2]^{2+}$ ainsi que l'allure de la $HOMO$.

Ainsi, il y a une interaction liante à 3 centres (Au-H-Au) résultant de la combinaison de l'orbitale $1s$ du ligand hydruure et des orbitales du fragment **A** et des faibles interactions antiliantes apparaissent aussi qui impliquent la composante d sur les centres métalliques (combinaison antiliante entre $1s$ et δ^+)

De plus, grâce à l'analyse des orbitales moléculaires du complexe **II-16**, on peut rationaliser les tendances observées des longueurs de liaisons sur les structures RX et calculées.

En considérant la contribution des orbitales σ et δ^+ à l' $HOMO$, les contributions antiliantes sur les phosphores des ligands s'éliminent en *trans* pour les ligands et s'additionnent en *cis* du ligand hydruure (Figure II.12). Ceci rationalise très bien la différence des longueurs de liaisons Au-P. Ce résultat va à l'encontre de l'effet *trans* qu'exerce classiquement le ligand hydruure.

IV. Etude expérimentale de la réaction de catalyse de silylation déshydrogénative en présence de complexes XDPP - or (I)

Ayant synthétisé un hydrure d'or présentant des ligands phosphines, nous avons testé ce complexe ainsi que les complexes cationiques dans les conditions de réaction décrites par Ito afin d'essayer de comprendre le mécanisme des réactions de silylation déshydrogénative catalysées par des complexes cationiques d'or(I).

1. Conditions expérimentales

La réaction de catalyse de silylation déshydrogénative des alcools a alors été testée en présence des complexes d'or précédemment synthétisés (cf Chapitre II III.) (Schéma II.31).

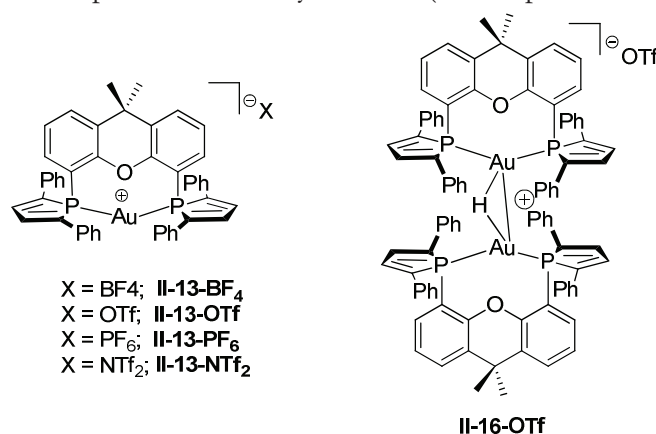


Schéma II.31. Complexes d'or(I) utilisés comme catalyseurs.

Sous atmosphère inerte, le complexe est dissout dans du dichloroéthane, puis l'alcool **II-19** et enfin le silane **II-20** sont ajoutés à température ambiante. Le milieu réactionnel est agité et chauffé à 50°C pendant 2h (Schéma II.32). L'ordre d'addition du silane et de l'alcool semble particulièrement important. En effet, lorsque le silane est additionné en premier, une poudre d'or(0) est obtenue instantanément. Tandis que lorsque l'alcool est additionné en premier, l'ajout de silane permet d'amorcer la catalyse sans observation de dépôt d'or (0) instantanément.

Nous avons réalisé la réaction en présence d'un et deux équivalents de silane **II-20** et les rendements RMN obtenus pour les deux mélanges réactionnels ont été identiques. A la différence de l'équipe d'Ito,⁴¹ nous n'avons donc pas utilisé deux équivalents de silane **II-20** mais uniquement un équivalent.

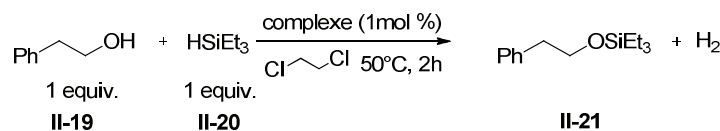


Schéma II.32. Réaction de silylation déshydrogénative des alcools en présence de complexes d'or (I).

La réaction est suivie par RMN ¹H en prélevant des aliquots du milieu réactionnel à des intervalles de temps réguliers. Pour chaque aliquot, le solvant et le silane sont évaporés et les

signaux restant de l'alcool et du silylalcool sont intégrés, ce qui nous permet de calculer le rendement de la réaction par intégration des signaux en RMN ^1H .⁷⁵

Par exemple, pour le complexe **II-13-BF₄**, le spectre après 2 heures à 50 °C est représenté ci-dessous (Figure II.13).

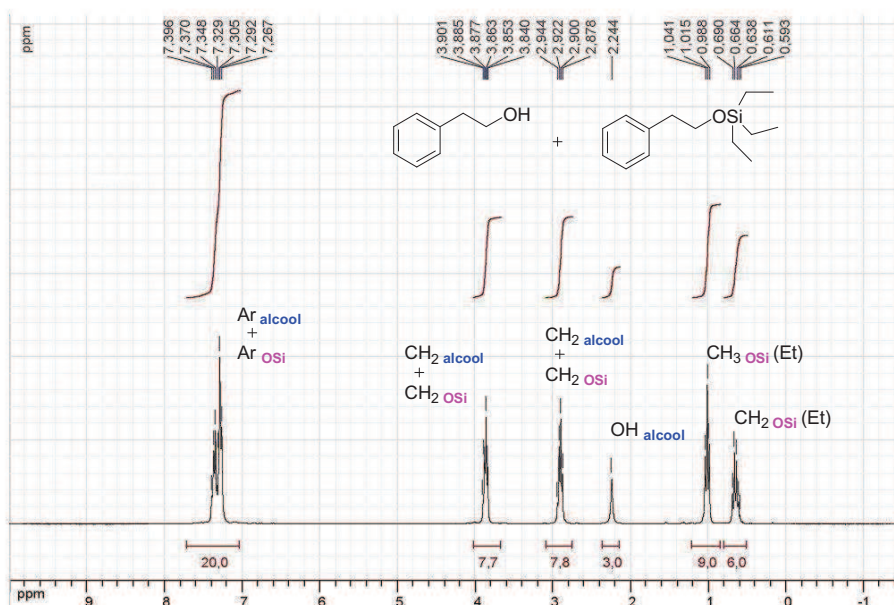


Figure II.13. Spectre RMN ^1H de la réaction catalytique.

Le calcul du rendement se fait suivant la formule suivante :

$$\eta = \frac{(CH_2)_{OSi}}{(CH_2)_{alcool} + (CH_2)_{OSi}} = \frac{\left(\frac{(CH_3)_{OSi}}{9}\right) * 2}{(CH_2)_{alcool} + (CH_2)_{OSi}} = \frac{\left(\frac{9}{9}\right) * 2}{7.8} = 25\%$$

2. Influence du contre ion du complexe d'or et influence de l'hydrure d'or

Tous les complexes synthétisés ont été engagés dans la réaction de silylation des alcools (Tableau II.2). Afin de pouvoir comparer, les réactions ont été aussi arrêtées après 2 heures à 50°C. Les manipulations ont été réalisées plusieurs fois en Schlenk fermé afin de vérifier la reproductibilité des rendements. En effet, les expériences en Schlenk ouvert également réalisées ont permis de vérifier avec tous les complexes que la réaction n'était pas déplacée par le dégagement suivi du retrait du dihydrogène du milieu mais qu'il existait bien un effet de contre ion expérimental observable.

⁷⁵ Teb(alcool) : 219-221 °C et Teb(silane) : 107 °C. En tirant à sec une nuit, le silane restant s'évapore tandis que l'alcool reste présent dans le milieu.

Entrée	Complexe	Rendement RMN (%)
1	Pas de complexe	4
2	II-13-OTf	100
3 ^[a]	II-13-OTf	13
4	II-13-PF₆	49
5	II-13-NTf₂	34
6	II-13-BF₄	25
7 ^[b]	II-13-BF₄	100
8	II-16-OTf	100

[a] Réaction réalisée à 20°C, [b] Réaction réalisée en 24h

Tableau II.2. Résultats catalytiques.

D'après ces résultats, le contre ion semble avoir un effet important sur le rendement de la catalyse. En l'absence de complexe (entrée 1), le produit silylé est obtenu avec un rendement très faible de 4%. Le rendement de la catalyse avec le complexe **II-13-OTf** (entrée 2) est quantitatif tandis qu'il n'est que de 25% pour la réaction en présence du complexe **II-13-BF₄** (entrée 6). La réaction avec le complexe **II-13-BF₄** a été réalisée en 24h à 50°C, elle est alors quantitative (entrée 7). Ceci prouve qu'il n'existe pas de blocage cinétique mais que la différence de rendements en fonction des contre-ions est uniquement liée à des problèmes cinétiques.

La réaction a été réalisée à température ambiante pour le complexe **II-13-OTf** (entrée 3) afin d'observer l'influence de la température sur le rendement de la réaction. En effet, à température ambiante, le rendement n'est plus que de 13% contre 100% à 50°C (entrée 2). Un chauffage léger est donc nécessaire à la réaction.

Des résultats intermédiaires ont été obtenus pour les complexes **II-13-PF₆** (entrée 4), **II-13-NTf₂** (entrée 5) avec des rendements respectivement de 49% et 34%.

Enfin, le complexe dinucléaire hydrure d'or **II-16-OTf** (entrée 8), qui porte le contre-ion le plus favorable, apparait comme un catalyseur tout aussi efficace en deux heures que **II-13-OTf**.

Par ailleurs, en contrôlant le milieu après ajout successif des réactifs, nous avons pu constater qu'en présence de l'alcool seulement, le complexes **II-13-X** ne réagit pas (on conserve le signal RMN ³¹P du complexe **II-13-X**), alors qu'en présence du silane (en présence ou en absence d'alcool), le complexe **II-13-X** se transforme en complexe **II-16-X** immédiatement.

Toutes ces réactions ont été suivies par RMN ³¹P et quelque soit le complexe utilisé, seul le complexe dinucléaire hydrure d'or **II-16-X** a pu être observé comme un singulet à 23.6 ppm tout au long de la réaction. Nous avons tenté de rationaliser sans succès l'ordre obtenu entre les rendements en présence de différents contre-ions en termes d'échelle d'acidité (pKa) des acides formés dans différents solvants (HBF₄, HPF₆, HOTf, HNTf₂).⁷⁶

3. Questions à résoudre

Après cette étude expérimentale, plusieurs questions apparaissent :

- Quel est le cycle catalytique de cette réaction en présence de complexes cationiques d'or ?
- Comment rationaliser l'effet du contre-ion dans le mécanisme ?
- Comment comprendre le rôle du complexe hydrure dinucléaire d'or ?

⁷⁶ Nous avons eu des difficultés à connaître l'acidité de chaque acide dans le solvant utilisé (dichloroéthane).

V. Etude théorique de la réaction de catalyse de silylation déshydrogénative en présence de complexes XDPP - or (I)

Afin d'étudier le mécanisme de la réaction en présence de complexes d'or cationiques, des calculs DFT⁷⁷ ont été entrepris.

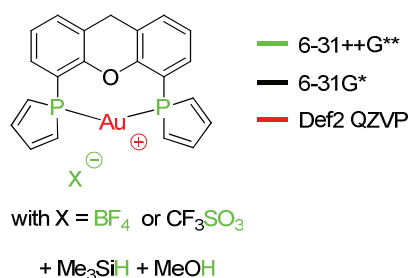
1. Mise en place de l'étude théorique du cycle catalytique

Dans toute la discussion théorique du mécanisme, seul les contre ions BF_4^- et OTf^- ont été pris en compte. Ceci pour deux raisons : tout d'abord, ces deux contre ions ont des effets en catalyse extrêmes. Avec le contre ion BF_4^- , on obtient les plus faibles rendements tandis qu'avec le contre ion OTf^- les rendements obtenus sont les plus élevés. La seconde raison de l'utilisation de BF_4^- est la simplicité de sa structure qui permet d'économiser les temps de calculs.

a) Méthode de calcul et choix des bases et fonctionnelles

Les calculs ont été réalisés avec le programme Gaussian 03.⁷⁸ La théorie de la fonctionnelle de la densité a été appliquée avec la fonctionnelle B3PW91.⁷⁹

Le pseudo-potential Def2-QZVP⁸⁰ et la base quadruple zêta associée ont été utilisés pour l'atome d'or. La base 6-31++G** a été utilisée sur tous les atomes en interaction avec le centre métallique (les atomes de phosphore, tout ou une partie du contre-ion, deux hydrogènes de l'alcool et du silane), la base 6-31G* a été utilisée sur les autres atomes.⁸¹



⁷⁷ a) Parr, R. G.; Yang, W. in *DFT*, Oxford University Press, Oxford, U.K., **1989**. b) Ziegler, T. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 651.

⁷⁸ Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A., Jr.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian 03*, revision C.02; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, **2004**.

⁷⁹ a) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648. b) Perdew, J. P.; Wang, Y. *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 13244. c) Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098.

⁸⁰ a) Andrae, D.; Haeussermann, U.; Dolg, M.; Stoll, H.; Preuss, H. *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 123. b) Weigend, F.; Ahlrichs, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *3297*.

⁸¹ a) Hehre, W. J.; Ditchfield, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257. b) Hariharan, P. C.; Pople, J. A. *Theor. Chim. Acta* **1973**, *28*, 213. c) Francel, M. M.; Pietro, W. J.; Hehre, W. J.; Binkley, J. S.; Gordon, M. S.; DeFrees, D. J.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 3654. d) Clark, T.; Chandrasekhar, J.; Spitznagel, G. W.; von Ragué Schleyer, P. J. *Comput. Chem.* **1983**, *4*, 294.

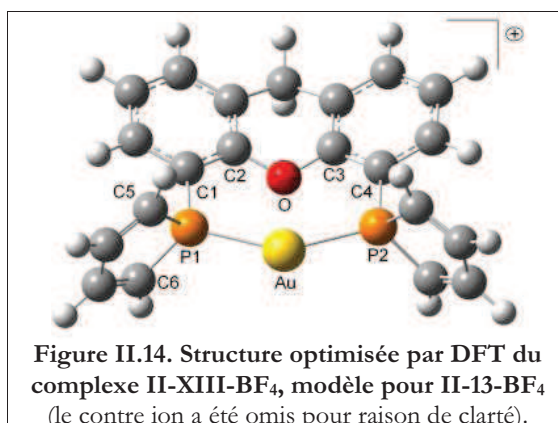
Les optimisations de géométrie ont été réalisées en utilisant un modèle pour le ligand XDPP, dans lequel les deux groupements méthyle du squelette xanthène et les groupements phényles des cycles phospholes ont été remplacés par des atomes d'hydrogène. En ce qui concerne les réactifs, le méthanol et le triméthylsilane ont été utilisés comme modèles.

Les points stationnaires (minima et états de transitions) ont été caractérisés par un calcul des fréquences de vibration et par des calculs d'IRC afin de s'assurer que les minima sont connectés aux états de transitions.⁸²

Enfin, l'effet du solvant, le dichloroéthane, a été pris en compte dans le cadre du modèle PCM (Polarized Continuum Model) en effectuant des points d'énergie sur les structures optimisées en phase gazeuse.⁸³

b) Comparaison avec la structure RX

Afin de vérifier la compatibilité entre les calculs effectués et la structure expérimentale obtenue à partir de monocristaux, la comparaison des longueurs de liaison ainsi que des angles des structures optimisée et expérimentale a été effectué sur le complexe **II-13-BF₄** servant de référence (Figure II.14).



Longueurs de liaison	II-13-BF₄ (Å)	II-XIII-BF₄ (Å)	Angles	II-13-BF₄ (°)	II-XIII-BF₄ (°)
Au-P1	2.299(1)	2.322	P2-Au-P1	147.45(4)	147.7
Au-P2	2.298(1)	2.322	Au-P1-C1	109.62(1)	108.2
P1-C1	1.816(4)	1.834	Au-P2-C4	107.0(1)	108.3
P2-C4	1.832(4)	1.834	P1-C1-C2	123.9(3)	123.2
P1-C5	1.814(4)	1.803	C1-C2-O	117.7(3)	118.9
P1-C6	1.814(4)	1.805			

Tableau II.3. Comparaison de la géométrie optimisée par DFT **II-XIII-BF₄** avec la structure RX de **II-13-BF₄**.^[a]

L'accord entre les données théoriques et expérimentales pour les longueurs de liaison et les angles est bon, ce qui nous permet de valider le choix de la combinaison fonctionnelle/base (Tableau II.3).⁸⁴

⁸² a) Gonzalez, C.; Schlegel, H. B. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 2154. b) Gonzalez, C.; Schlegel, H. B. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5523.

⁸³ a) Tomasi, J.; Persico, M. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2027. b) Tomasi, J.; Mennucci, B.; Cammi, R. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2999. c) Mineva, T.; Russo, N.; Sicilia, E. *J. Comput. Chem.* **1998**, *19*, 290. c) Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Barone, V. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 43.

En particulier, une différence de moins de 0.02 Å est observée entre la structure optimisée et la structure RX pour les liaisons les plus importantes telles que les liaisons Au-P et les liaisons P-C les plus proches du centre métallique. La valeur calculée de l'angle de morsure P1-Au-P2 est surestimée de seulement 0.2°.

c) *Proposition du mécanisme*

Le mécanisme initialement calculé est le suivant (Schéma II.33). Il comprend trois étapes élémentaires et met en jeu à la fois des intermédiaires monomériques et le cation hydrure dimère qui est l'unique produit visible en RMN tout au long au processus catalytique.⁸⁵ A nouveau les groupements phényles des unités phospholes du XDPP ont été omis dans les cycles calculés afin de limiter le temps de calcul.

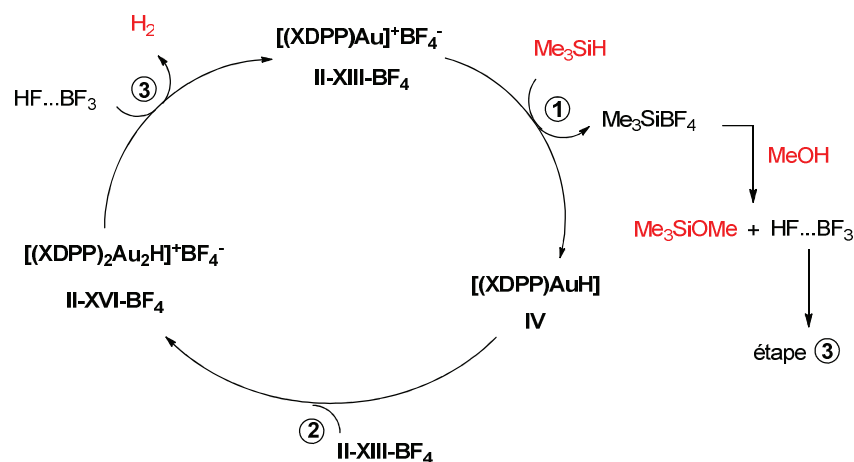


Schéma II.33. Mécanisme calculé de la silylation déshydrogénative en présence du complexe II-XIII-BF₄.

En plus des trois étapes catalytiques, il existe aussi une réaction non catalysée par un métal. Pour les étapes catalysées :

- La première étape implique un transfert d'hydrure du silane vers le centre métallique d'or, assisté par le contre-ion. Ceci permet de générer Me₃SiBF₄ et un intermédiaire neutre portant un ligand hydrure **IV**.
- Dans la seconde étape, l'intermédiaire **IV** réagit avec **II-XIII-BF₄** pour former le complexe hydrure dinucléaire d'or **II-XVI-BF₄**.
- Dans la troisième étape, la régénération du complexe de départ **II-XIII -BF₄** est réalisé par la réaction de **II-XVI -BF₄** avec HF.BF₃ et la libération concomitante de H₂.

En parallèle, le Me₃SiBF₄ subit une réaction non catalysée avec l'alcool pour former le composé silylé désiré et l'acide fort HBF₄. On propose que l'acide HBF₄ formé intervienne lors de l'étape 3.

⁸⁴ Plusieurs fonctionnelles et bases ont été testées, la combinaison choisie reflète au mieux les données du composé à l'état solide. De même que précédemment, les comparaisons entre les structures calculées (en phase gazeuse) et les structures solides sont considérées avec les réserves qu'il se doit.

⁸⁵ Le calcul du mécanisme pour la réaction de silylation déshydrogénative des alcools a été réalisé par Stéphanie Labouille, doctorante actuellement en 3^{ème} année au laboratoire (2009-2012).

d) Etude de la première étape

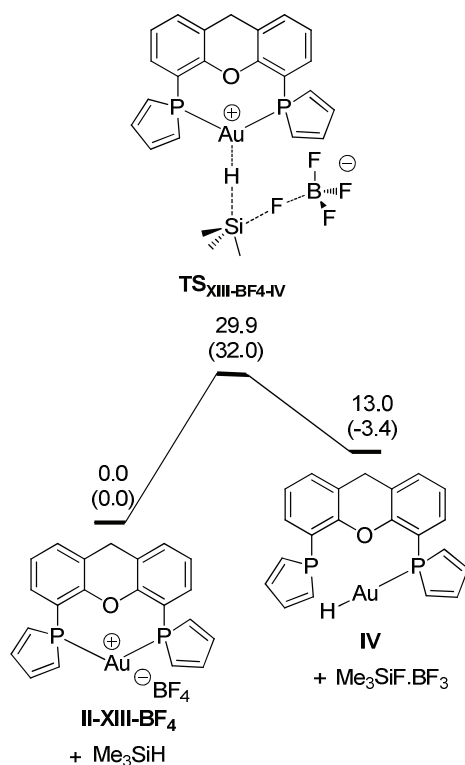
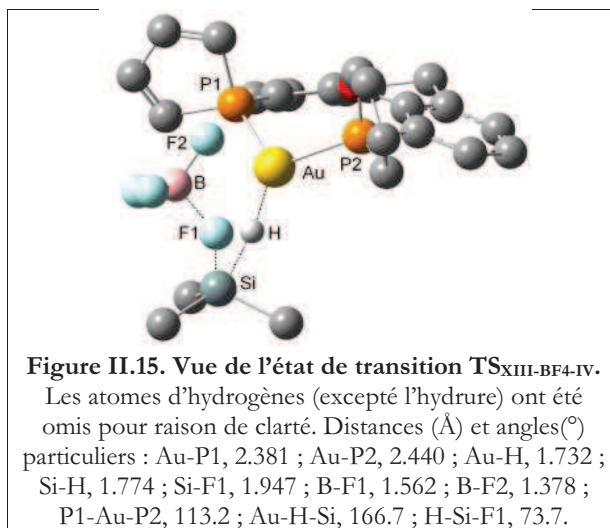


Schéma II.34. Profil énergétique en solution (1,2-dichloroéthane) pour la transformation de **II-XIII-BF₄** en **IV** (kcal/mol). Les enthalpies libres en phase gazeuse sont entre parenthèses (kcal/mol).

La première étape est la réaction de transfert de l'hydruide du silane sur le complexe cationique d'or **II-XIII-BF₄** (Schéma II.34) qui requiert une énergie d'activation de $\Delta E_{\text{PCM}}^{\ddagger} = 29.9$ kcal/mol à partir des réactifs. Elle est l'étape qui possède l'énergie d'activation la plus élevée du cycle catalytique. L'énergie d'activation calculée semble être raisonnable vu la température (50°C) à laquelle les réactions sont effectuées. Comme on peut le voir dans l'état de transition **TS_{XIII-BF4-IV}**, le transfert d'hydruide est assisté par l'approche d'un atome de fluor du contre-ion BF_4^- sur le silane (Figure II.15).



La réaction est concertée et met en jeu le silane, le complexe et le contre-ion dont l'implication dans l'étape cinétiquement limitante semble être cohérente avec l'observation de l'effet de contre-ion dans les études expérimentales. Le produit, le complexe **IV**, semble être un peu plus stable lorsque le ligand XDPP agit comme un ligand monodente et non bidente et la réaction est endothermique ($\Delta E_{\text{PCM}} = 13.0$ kcal/mol). On constate également à cette étape que le triméthylsilyltetrafluoroborate est libéré en solution. Les calculs montrent que sa réaction avec le méthanol est suffisamment endothermique ($\Delta E_{\text{PCM}} = +8.6$ kcal/mol), pour que seule une très faible quantité de méthoxytriméthylsilane et d'acide fluoroborique soient générée à cette stade. Le profil énergétique de cette étape non catalysée n'a pas pu être modélisé (Schéma II.35, vide infra)

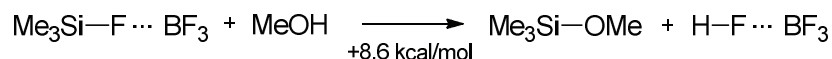


Schéma II.35. Réaction de silylation déshydrogénative.

2. Influence du contre ion du complexe d'or

a) Etude de l'influence du contre ion dans la littérature

La première étape montre que le contre-ion peut jouer un rôle important dans le mécanisme (vide infra IV. 2)). Très peu d'études mécanistiques théoriques de réactions catalytiques prennent en compte explicitement le contre ion des complexes cationiques utilisés.⁸⁶ Cependant, l'étude de l'effet du contre ion par les calculs a été réalisée pour : la réaction de hydrovinyltion asymétrique catalysée par des complexes de nickel,^{86a} la déprotonation de complexe de hydruure de fer avec l'étude cinétique de l'effet du contre ion,^{86 b, d} l'étude du mécanisme de l'activation C-H et l'influence du contre ion sur la sélectivité.^{86 c} Enfin, l'assistance du contre ion a été observée lors de l'étape de transfert de proton dans la réaction d'hydroamination des alcènes catalysée par des complexes phosphine-or,^{86 e} et pour la formation de furane substitué par cycloaddition catalysée par des complexes phosphine-or.^{86 f}

⁸⁶ Exemples d'études de l'effet du contre ion en DFT : a) Holscher, M.; Francio, G.; Leitner, W. *Organometallics* **2004**, *23*, 5606. b) Basallote, M. G.; Besora, M.; Duran, J.; Fernandez-Trujillo, M. J.; Lledos, A.; Manez, M. A.; Maseras, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2320. c) Appelhans, L. N.; Zuccaccia, D.; Kovacevic, A.; Chianese, A. R.; Miecznikowski, J. R.; Macchioni, A.; Clot, E.; Eisenstein, O.; Crabtree, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16299. d) Basallote, M. G.; Besora, M.; Castillo, C. E.; Fernandez-Trujillo, M. J.; Lledos, A.; Maseras, F.; Manez, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6608. e) Kovacs, G.; Ujaque, G.; Lledos, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 853. f) Zhang, J.; Shen, W.; Li, L.; Li, M. *Organometallics* **2009**, *28*, 3129.

b) Influence du contre ion dans le système XDPP-or

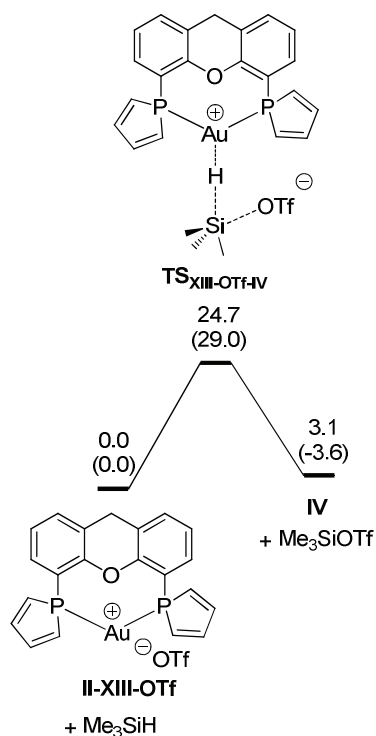


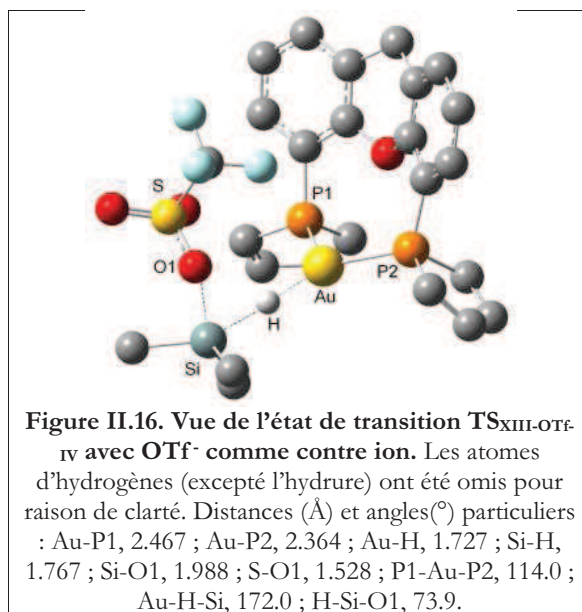
Schéma II.36. Profil énergétique en solution (dichloroéthane) pour la transformation de II-XIII-OTf en II-XVI-OTf (kcal/mol). Les enthalpies libres en phase gazeuse sont entre parenthèses (kcal/mol).

Afin d'étudier plus en profondeur l'effet du contre ion⁸⁷ sur cette première étape de la réaction présumée cinétiquement déterminante, elle a été recalculée avec le système le plus efficace d'après nos expériences, le complexe possédant le contre ion OTf⁻ (Schéma II.36).

L'énergie d'activation associée au transfert de l'hydrure est toujours assez élevée ($\Delta E_{\text{PCM}} = 24.7$ kcal/mol) mais significativement plus faible que l'énergie nécessaire avec le contre-ion BF₄⁻ de 5.2 kcal/mol. Ce résultat est entièrement cohérent avec l'effet cinétique du contre-ion observé expérimentalement.

La structure de l'état de transition TS_{XIII-OTf-IV} est similaire à celui trouvé pour le contre-ion BF₄⁻ : le transfert de l'hydrure est concerté avec l'approche du contre-ion OTf⁻ sur le silane (Figure II.16).

⁸⁷ Les effets du contre ion dans des réactions de cyclisation catalysées par des complexes cationiques formés *in situ* sont bien connus. Les contre ions coordinants et non coordinants ne formant pas les mêmes produits finaux. Par exemple : a) Lin, G.-Y.; Yang, C.-Y.; Liu, R.-S. *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 6753. b) Bhunia, S.; Liu, R.-S. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 16488. c) Gorin, D. J.; Watson, I. D. G.; Toste F. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 3736. d) Xia, Y.; Dudnik, A. S.; Gevorgyan, V.; Li, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 6940. e) Davies, P. W.; Martin N. *Org. Lett.* **2009**, 11, 2293.



3. Etude des étapes élémentaires 2 et 3

a) Etude de la deuxième étape

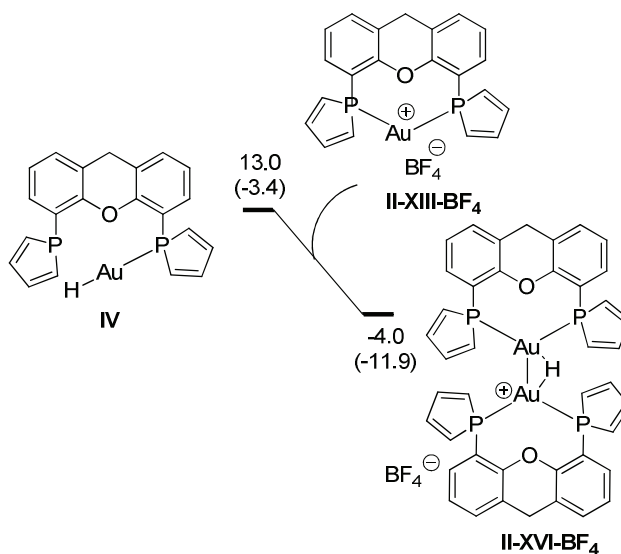


Schéma II.37. Profil énergétique en solution (dichloroéthane) pour la transformation de **IV** en **II-XVI-BF₄** (kcal/mol). Les enthalpies libres en phase gazeuse sont entre parenthèses (kcal/mol).

La deuxième étape modélisée est l'addition du complexe cationique **II-XIII-BF₄** sur le complexe hydrure **IV** pour former le complexe hydrure dinucléaire d'or **II-XVI-BF₄** (Schéma II.37).

Cette étape est très favorable thermodynamiquement ($\Delta E_{PCM} = -17.0$ kcal/mol) et les multiples tentatives afin de localiser l'état de transition de la réaction de formation de **II-XVI** à partir de **IV** ont échoué. La nature fortement exothermique de cette réaction signifie que la concentration de l'intermédiaire **IV** peut être très faible, et par conséquent que la réaction peut être considérée comme étant essentiellement irréversible.

b) Etude de la troisième étape

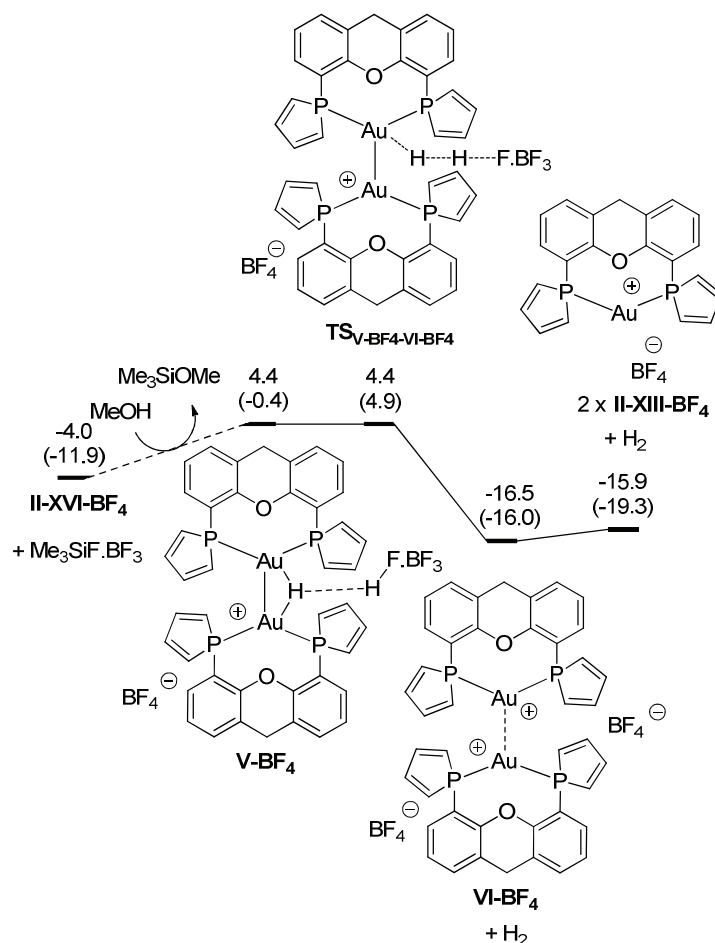


Schéma II.38. Profil énergétique en solution (dichloroéthane) pour la transformation de II-XVI-BF₄ en II-XIII-BF₄ (kcal/mol). Les enthalpies libres en phase gazeuse sont entre parenthèses (kcal/mol).

La réaction de silylation est à considérer (Schéma II.39):

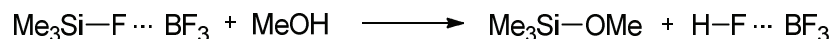


Schéma II.39. Réaction de silylation déshydrogénative.

Cette réaction est modérément endothermique ($\Delta E_{\text{PCM}} = +8.6$ kcal/mol). L'étude détaillée de son mécanisme n'a pas été réalisée. Ces réactions de silylation des alcools se déroulent facilement et ne nécessitent pas la participation de complexes d'or mais nécessitent une molécule piégeant un proton, typiquement une base.⁸⁸ Dans notre cas, l'agent piégeant le proton semble être l'espèce bimétallique hydruure d'or (vide infra).

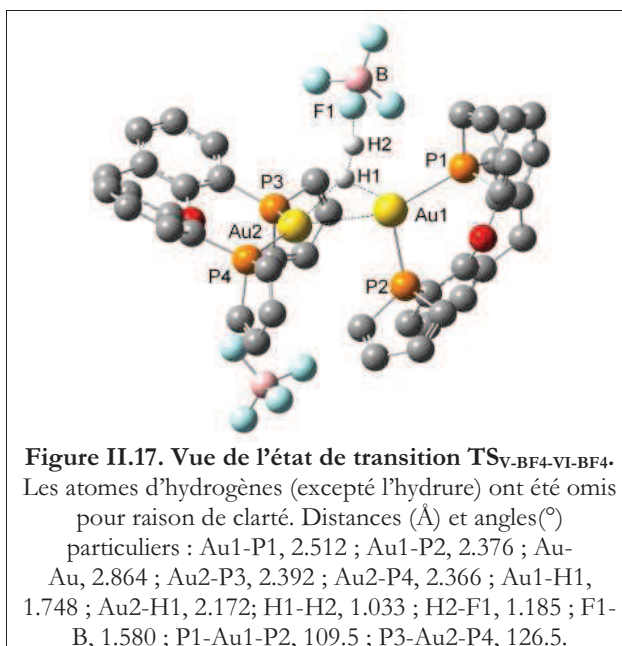
La dernière étape, qui ferme le cycle, doit régénérer l'espèce catalytique **II-XIII-BF₄**. Une proposition raisonnable est l'approche de HBF₄ sur **II-XVI-BF₄** afin de régénérer le catalyseur et

⁸⁸ a) Kocienski, P. J. in *Protective Groups*, Georg Thieme Verlag, New York, 3rd edn., **1994**. b) Greene, T. W.; Wuts, P. G. M. in *Protective Groups in Organic Synthesis*, John Wiley & Sons, New York, **1999**.

de former du dihydrogène. L'acide HBF_4 est formé à l'état de trace par l'équilibre du Schéma II.39.⁸⁹

Plusieurs approches de l'acide HF.BF_3 ont été envisagées et calculées mais la réaction ne semble être possible que du côté de l'hydruure du complexe dinucléaire d'or (Schéma II.38).

Dans le complexe formé **V-BF₄**, une interaction faible entre le proton de l'acide et l'unité Au-H-Au est observée. L'élimination de H_2 se fait via le passage par l'état de transition **TS_{V-BF₄-VI-BF₄}** (Figure II.17). D'après les calculs PCM, cette élimination possède une énergie d'activation proche de zéro. Ainsi, tout comme pour le **TS_{XIII-BF₄-IV}**, le processus est concerté avec la formation simultanée des liaisons hydrogène-hydrogène et fluor-hydrogène. Encore une fois, le contre ion est impliqué.



Le produit de la réaction de protonation est le complexe dinucléaire **VI-BF₄** caractérisé comme un minimum par les calculs. Cependant, lorsque l'on considère les effets de solvant, la différence d'énergie entre le complexe dinucléaire **VI-BF₄** et deux complexes mononucléaire **II-XIII-BF₄** séparés est suffisamment faible pour permettre un équilibre dynamique. Cette dernière étape permet donc la régénération de l'espèce catalytique **II-XIII-BF₄** et ferme le cycle.

De la même manière, l'addition de **IV** sur **II-XIII-OTf** permet la formation de **II-XVI-OTf** avec un gain d'énergie plus faible que celui de la formation de **II-XVI-BF₄** à partir de **II-XVI-BF₄** ($\Delta E_{\text{PCM}} = -14.5 \text{ kcal/mol}$ *vs* -17.0 kcal/mol). La dernière étape du mécanisme, la formation du dihydrogène, n'a pas été calculée avec $\text{X} = \text{OTf}^-$.

⁸⁹ Des calculs récents ont montré que le transfert de proton dans ce genre de processus peut être assisté par le solvant MeOH (ou bien des traces d'eau présentes dans le méthanol): Krauter, C.M. ; Hashmi, A.S.K. ; Pernpointner, M. *ChemCatChem*. **2010**, 2, 1226.

c) Profil énergétique final

Le profil énergétique global calculé pour cette réaction de silylation déshydrogénative catalysée par des complexes d'or cationiques peut être représenté par le diagramme suivant (Schéma II.40). Les valeurs citées sont les énergies totales du système et non des valeurs individuelles des composés organométalliques.

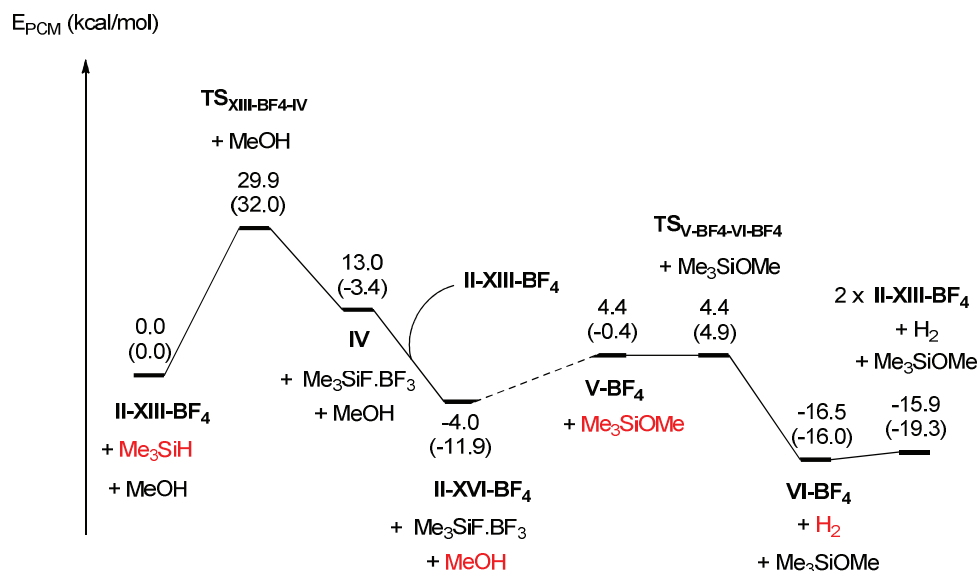


Schéma II.40. Profil énergétique en solution (dichloroéthane) pour le cycle catalytique complet (kcal/mol) impliquant le contre ion BF₄⁻. Les enthalpies libres en phase gazeuse sont entre parenthèses (kcal/mol).

Il est à noter que le complexe II-XIII-BF₄ apparaît à la fois à droite et à gauche du Schéma II.XX ; le fait que la partie de droite du cycle soit plus basse en énergie illustre le fait que le processus est dans son ensemble exergonique. Le mécanisme suivant peut être proposé (Schéma II.41).

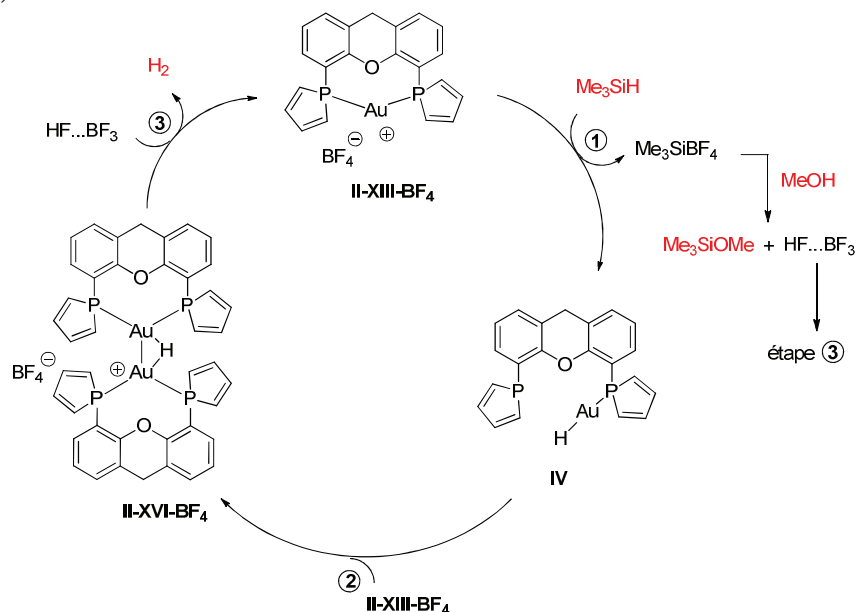


Schéma II.41. Mécanisme calculé pour la réaction de silylation déshydrogénative en présence de complexes cationiques d'or (I).

Le profil obtenu pose quelques difficultés puisque la première étape calculée comme étant cinétiquement déterminante est l'étape correspondant au transfert de l'hydruire du silane sur le complexe cationique d'or **II-XIII-BF₄**. Puisque la conversion de **II-XVI-BF₄** en **VI** est essentiellement irréversible et que **VI** est en équilibre avec **II-XIII-BF₄**, le complexe qui devrait se former dans le milieu et qui devrait être donc visible en RMN est **II-XIII-BF₄**. Or, le complexe observé expérimentalement est **II-XVI-BF₄**.

En considérant la « règle de Halpern », ⁹⁰ un chemin alternatif peut être considéré, dans lequel l'hydruire cationique d'or sert de réservoir à l'extérieur du cycle catalytique, le cycle catalytique effectif contenant le système basé sur le monomère (Schéma II.42).

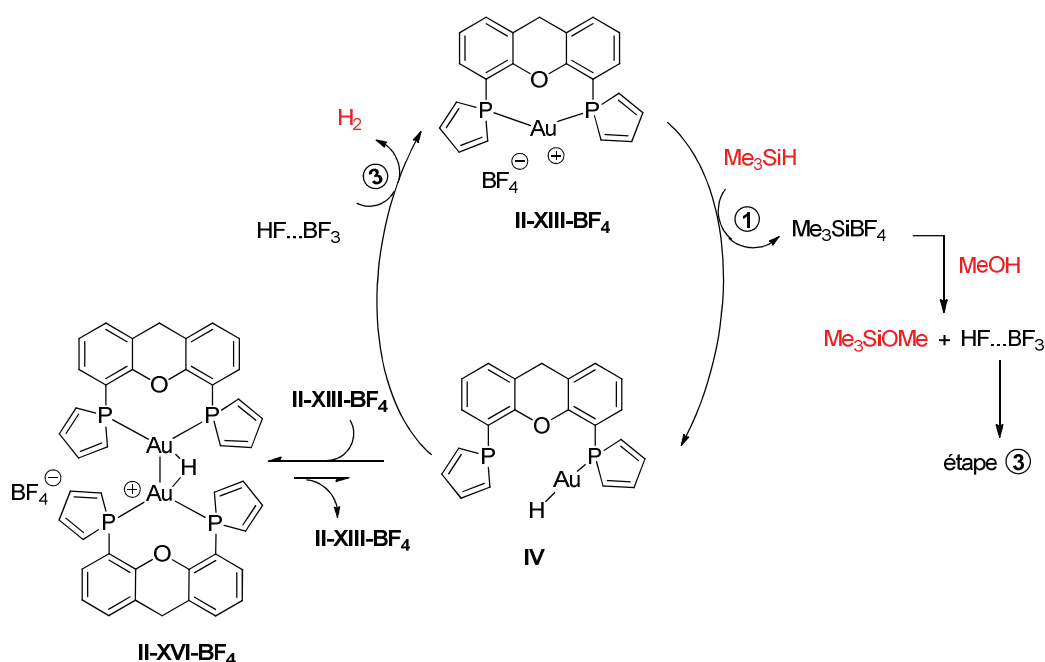


Schéma II.42. Autre mécanisme possible en considérant la règle de Halpern.

Cependant, dans ce cas, la protonation de **IV** présente des grandeurs énergétiques très proches du cycle précédent, et il ne peut donc pas être considéré raisonnablement comme étant compétitif avec la dimérisation de **IV** et **XIII** en **XVI**. L'intervention de **II-XVI-BF₄** apparaît alors comme étant incontournable. Nous pouvons noter que le composé **II-XVI-BF₄** est également le composé possédant la plus basse énergie au sein du cycle catalytique ($\Delta E_{\text{PCM}} = -4.0$ kcal/mol).

⁹⁰ "The observation of "likely" intermediates in a catalytic cycle, generally, signals a nonproductive pathway" : Du, G.; Fanwick, P. E.; Abu-Omar, M. J. *Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 5180.

4. Rôle du complexe hydrure d'or

a) Problématique

Comment peut-on expliquer la forte activité catalytique du complexe dinucléaire hydrure d'or **II-16-OTf** et de quelle manière rentre-il dans le cycle catalytique ?

Même si la formation de ce complexe durant le cycle catalytique a été rationalisée, sa transformation de précatalyseur en catalyseur actif n'est pas claire ; dans le cycle catalytique **II-XIII-X** subit une protonolyse nécessitant un acide généralement produit à l'étape 1, une fois que la catalyse est opérationnelle.

En raison de l'extrême exergonicité de la réaction entre les deux complexes **II-XIII-X** et **IV** conduisant à l'espèce dinucléaire **II-XVI-X**, l'obtention du composé actif à partir du réservoir de **II-XVI-X** par simple dissociation est difficile à concevoir (17.0 kcal/mol pour $X = \text{BF}_4^-$ et 14.8 kcal/mol pour $X = \text{OTf}^-$). Cependant, deux chemins peuvent être envisagés pour la formation du complexe catalytique **II-XIII-OTf** en partant du complexe **II-XVI-OTf** et du silane (Schéma II.43).

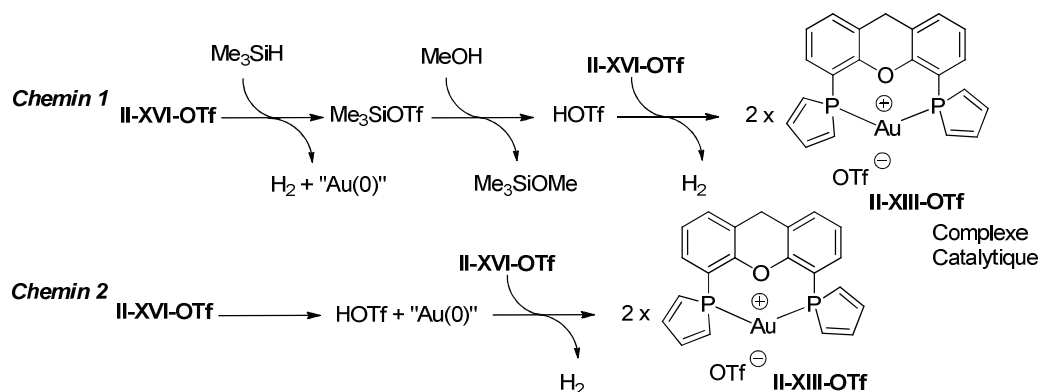


Schéma II.43. Deux chemins calculés pour la génération du complexe catalytique **II-XIII-OTf** à partir de l'espèce dinucléaire **II-XVI-OTf**.

- **Chemin 1 :** **II-XVI-OTf** réagit avec le silane pour former du dihydrogène, de l'or (0) et Me_3SiOTf . Puis Me_3SiOTf réagit alors avec l'alcool pour former l'acide HOTf . A son tour cet acide réagit alors avec **II-XVI-OTf** pour générer **II-XIII-OTf**, de manière similaire avec la dernière étape du cycle catalytique.
- **Chemin 2 :** **II-XVI-OTf** réagit aussi avec le contre-ion pour former de l'or(0) et de l'acide HOTf . L'acide réagit avec un autre équivalent de **II-XVI-OTf** pour former **II-XIII-OTf**.

b) Etude du chemin 1

Un état de transition pour la réaction de l'approche du silane sur le complexe **II-XVI-OTf** a pu être localisé, $\text{TS}_{\text{XVI-OTf-Me}_3\text{SiH-VII}}$. Cet état de transition amène à l'élimination de H_2 .

Cependant, cet état de transition a été localisé à une énergie de $\Delta E_{\text{PCM}} = 55.3$ kcal/mol au dessus des réactifs. Cette énergie est bien trop élevée pour être atteinte dans les conditions

expérimentales utilisées. Ce chemin ne permet donc pas d'expliquer l'activité catalytique de **II-XVI-OTf** (Schéma II.44).

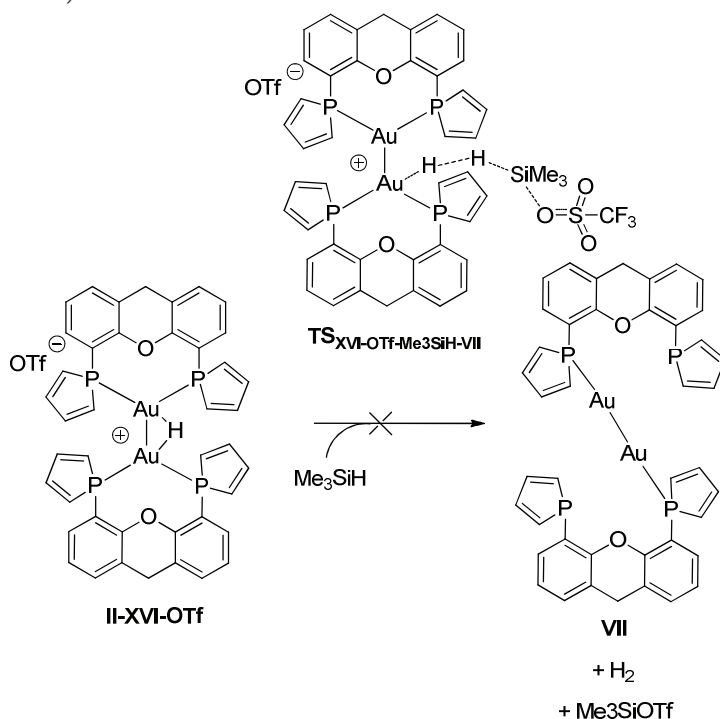
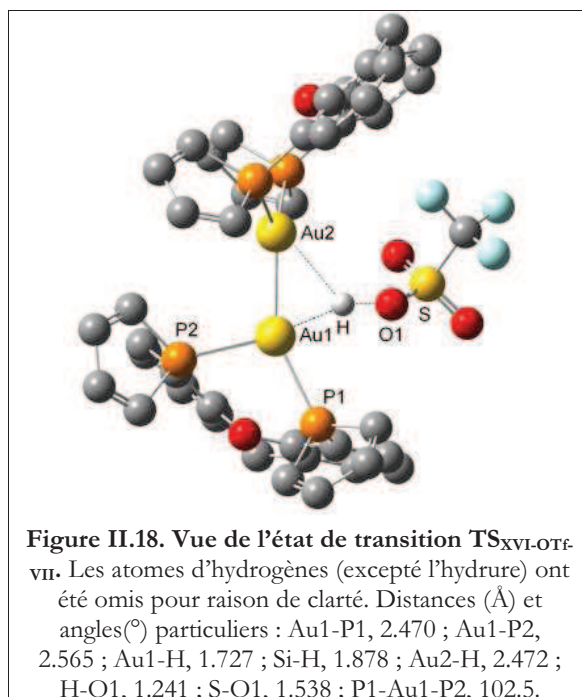


Schéma II.44. Chemin 1 : approche du silane sur **II-XVI-OTf**.

c) *Etude du chemin 2*

Un état de transition correspondant à la formation de HOTf à partir de l'approche du contre ion OTf⁻ sur l'unité Au-H-Au du complexe **II-XVI-OTf**, TS_{XVI-OTf-VII} a pu être localisé à 25.5 kcal/mol au dessus du complexe **II-XVI-OTf** (Figure II.18).



La structure de l'état de transition, qui est en fait une simple dismutation, montre un mécanisme concerté avec élongation des deux liaisons Au-H, formation de la liaison O-H, et élongation de la liaison S-O. Une élongation assez significative est observable d'une des liaisons Au-P. Ceci est en accord avec une réorganisation de la sphère de coordination autour du métal. Le complexe passe d'une géométrie quasiment trigonale dans **II-XVI-OTf** à une géométrie linéaire dans **VII**.

Cette réaction correspond formellement à la réduction du complexe en deux entités d'or (0) (Schéma II.45), qui précipite et est donc perdu pour la catalyse. Cependant, le coproduit formé, l'acide, peut permettre la conversion dans une étape suivante de **II-XIII-X** en l'espèce active **II-XVI-X**.

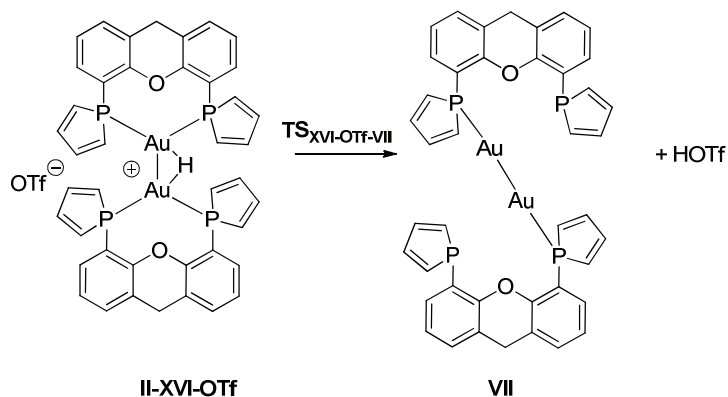


Schéma II.45. Chemin 2 : approche du contre-ion OTf⁻ sur l'unité Au-H-Au de **II-XVI-OTf**.

d) *Apport expérimental : Chemin1 ou chemin 2?*

La différence entre les deux chemins envisagés est la présence (chemin 1) ou l'absence (chemin 2) de silane dans le milieu réactionnel.

Lors de la catalyse, l'apparition d'un dépôt noir d'or (0) a été observée quelque soit le complexe utilisé. Ainsi, la formation d'or(0) se vérifie expérimentalement également pour le complexe **II-XVI-OTf**. Le silane étant présent dans la catalyse, il peut être impliqué dans la formation d'or (0).

Afin de discriminer les deux chemins expérimentalement, la stabilité de l'espèce **II-16-OTf** a été évaluée en absence de silane dans le dichloroéthane à 50°C en deux heures (

Schéma II.46). Le complexe **II-16-OTf** évolue en un complexe monomère d'or **II-18-OTf** et en particules d'or(0). (cf IV)

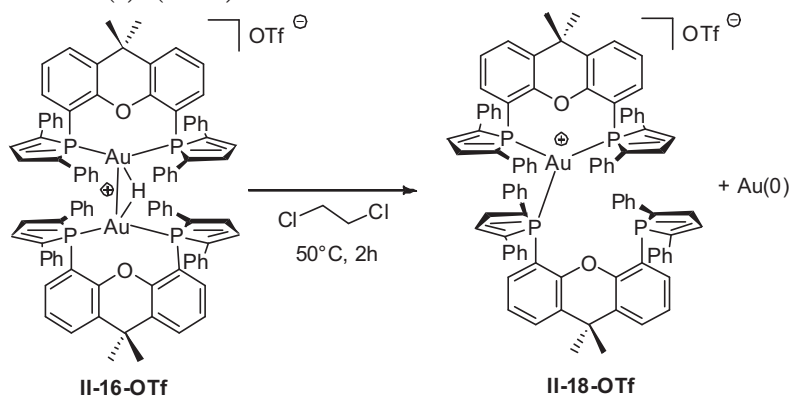
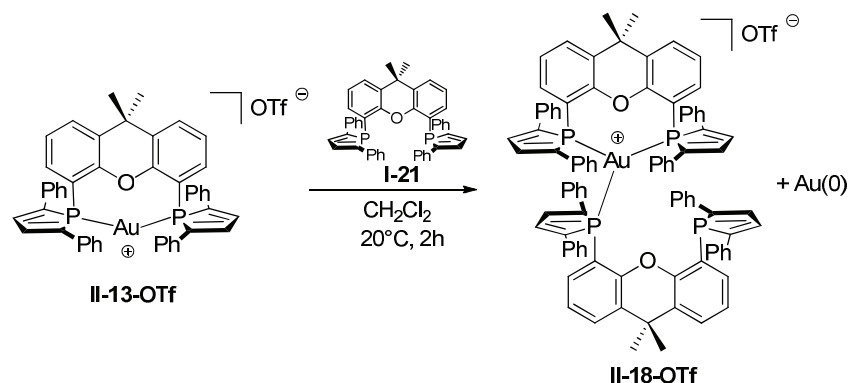
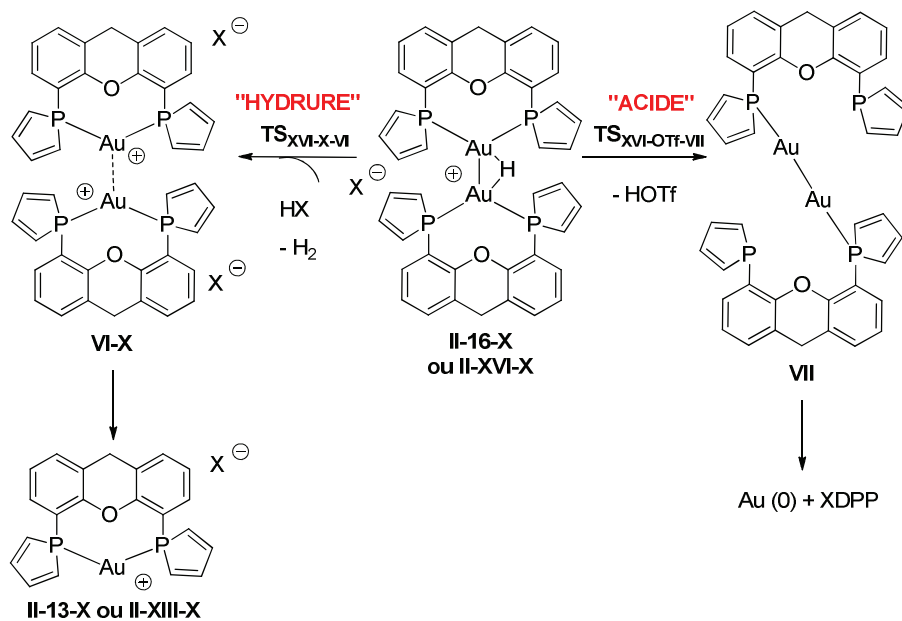


Schéma II.46. Réaction de disparition du composé **II-16-OTf**.

En parallèle, le même complexe a été synthétisé quantitativement par l'addition stœchiométrique du ligand XDPP **I-21** sur le complexe **II-13-OTf** (Schéma II.47). La formation du complexe **II-18** est donc une possible indication du fait que le complexe **II-13-OTf** est formé et réagit avec le ligand **II-21**. Le ligand XDPP est lui même libéré des espèces d'XDPP-or (0) pendant la formation de particules d'or(0). Le complexe cation mononucléaire **II-13-OTf** peut donc être formé efficacement à partir du cation dimère **II-16-OTf** en absence de silane.

Schéma II.47. Réaction de formation de **II-18-OTf**.

Nous pouvons conclure à partir des données expérimentales et théoriques, que l'espèce catalytique **II-XIII-OTf** est formée par une perte de HOTf de **II-XVI-OTf** selon le chemin 2. Ceci montre un aspect « amphotère » intéressant de la réactivité de **II-XVI-X** dont le pont hydruure peut donc réagir à la fois avec un acide (caractère hydruure) pour régénérer le catalyseur **II-13-X** de la réaction ou bien aussi réagir avec une base (caractère proton) engendrant la formation de particules d'or(0), de XDPP libre et d'acide (Schéma II.48).

Schéma II.48. Deux réactivités opposées du pont hydrogène du complexe **II-16-X**.

5. Comparaison de nos résultats avec le mécanisme de l'équipe d'Ito

L'équipe d'Ito a étudié la réaction catalysée par des complexes d'or (I) chlorures alors que notre travail a porté sur la réaction catalysée par des complexes cationiques d'or(I). Nous avons donc étudié deux systèmes catalytiques distincts (Schéma II.49).

Pourtant, notre mécanisme calculé et le mécanisme proposé par l'équipe d'Ito sont extrêmement proches malgré une différence expérimentale importante.

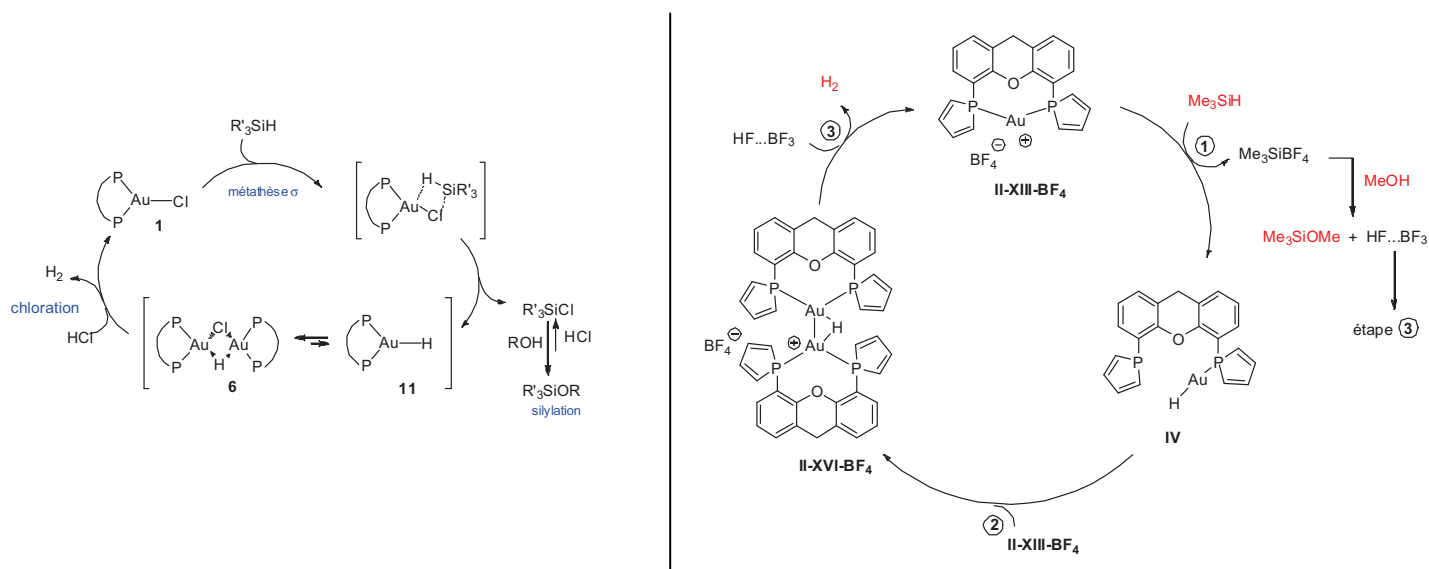


Schéma II.49. Deux mécanismes proposés pour la réaction de silylation déshydrogénative en présence de complexes d'or (I).

Nous pouvons noter que le seul complexe observable pendant la réaction pour le mécanisme tricoordonné d'Ito semble être $[(\text{ligand})\text{AuCl}]$ tandis que pour le mécanisme cationique, le seul intermédiaire observable est l'espèce dinucléaire hydruure d'or. La préférence du système $[\text{Au}(\text{XDPP})^+]$ du cycle « cationique » pour la formation de dimères stables en présence d'espèce hydruure d'or pourrait être expliquée par la grande réactivité du cation mononucléaire « nu » $[\text{AuXDPP}^+]$.⁹¹

L'observation expérimentale du cation $[\text{Au}_2\text{XDPP}_2\text{H}^+]$ constitue la principale difficulté non résolue du mécanisme de la réaction de silylation déshydrogénative. En effet, les calculs suggèrent que le complexe mononucléaire $[\text{AuXDPP}^+]$ est le complexe d'or impliqué dans l'étape catalytique possédant la plus importante énergie d'activation. Il se pourrait que ce résultat constitue un artéfact résultant des difficultés à modéliser la réaction de TMSOTf avec l'alcool ROH , pour laquelle l'énergie d'activation n'a pas pu être obtenue. Une possibilité simple à proposer à partir des données actuelles serait que l'étape entre TMSOTf et ROH soit l'étape cinétiquement déterminante de l'intégralité du processus, cette étape étant hors du cycle. Ainsi la disponibilité des protons deviendrait alors le facteur limitant du cycle lui-même. Sous toutes ces conditions, le cation $[\text{Au}_2\text{XDPP}_2\text{H}^+]$ ne serait pas facilement clivable et constituerait le composé principal contenant de l'or de la réaction, comme cela a été observé.

⁹¹ L'association de centre « nu » du platine PtL_2 (isolobal à Au(I)) avec des liaisons Pt-H est connue : Bachechi, F. ; Bracher, G. ; Grove, D. M. ; Kellenberger, B. ; Pregosin, P. S. ; Venanzi, L. M. ; Zambonelli, L. *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 1031.

VI. Réactivité du XDPP libre avec un acide fort, protonation et piégeage intramoléculaire : Propriété du cycle phosphole lié au squelette xanthène

Dans les parties précédentes, nous avons montré que la réactivité du complexe $(XDPP)_2Au_2H^+X^-$ en présence d'acide fort était un facteur-clé afin d'initier le cycle catalytique de la réaction de silylation des alcools. Nous nous sommes alors demandés quelle serait la réaction d'un acide fort sur le ligand libre en absence d'or, d'alcool ou bien de silane.

Le XDPP réagit avec un acide fort de manière intramoléculaire après sa protonation pour former un composé cyclique que nous allons étudier.

1. Etude expérimentale

Afin d'étudier la réaction de protonation du XDPP, le ligand XDPP a été mis en présence de 1.5 équivalents de HBf_4 (54% dans Et_2O) à température ambiante. La réaction est exothermique et instantanée. Après traitement, le composé $(\pm)-(2S^*,3R^*)$ -II-22 (abrégié pour la suite II-22) se présente sous la forme d'une poudre cristalline jaune, stable à l'eau et à l'air (Schéma II.50).

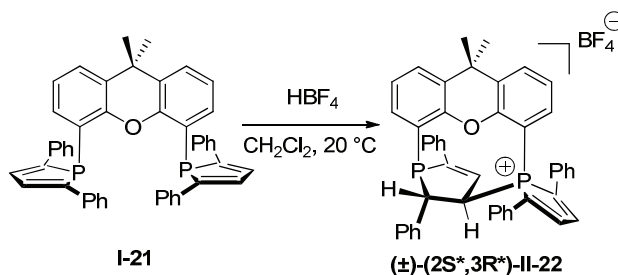
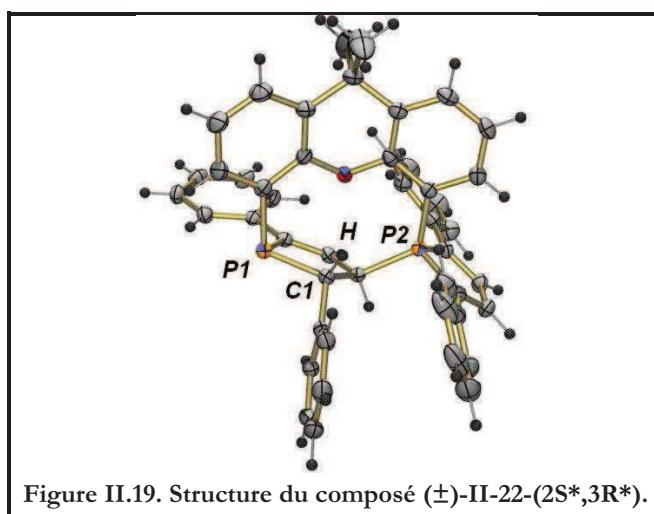


Schéma II.50. Réaction de formation de II-22.

En RMN ^{31}P , les signaux correspondants au composé $(\pm)\text{-II-22-(2S}^*,3\text{R}^*)$ se présentent sous la forme de deux singulets à 30.3 ppm et 36.7 ppm. Le composé $(\pm)\text{-II-22-(2S}^*,3\text{R}^*)$ formé a été analysé et caractérisés par RMN ^{31}P , ^1H , ^{13}C ainsi que par diffraction des rayons X. Des cristaux de $(\pm)\text{-II-22-(2S}^*,3\text{R}^*)$ ont été obtenus par diffusion d'hexanes dans une solution saturée du composé $(\pm)\text{-II-22-(2S}^*,3\text{R}^*)$ dans le dichlorométhane (Figure II.19).



(±)-II-22-(2S*,3R*) est une structure cyclique comportant une unité 2,3 dihydrophospholène liée à l'atome de phosphore du sel de phospholium (les équivalents phosphole des sels de phosphonium) par le carbone en beta du cycle phospholène. Aucune trace d'autre diastéréoisomère n'a été détectée dans le mélange réactionnel. La réaction est diastéréosélective.

Les sels de phosphonium sont largement utilisés en synthèse organique par exemple dans la réaction de Wittig. Pourtant, peu d'étude ont été réalisées autour des sels de phospholium.^{92,93} La quaternarisation du phosphore des phospholes n'a pas été réellement exploitée afin de moduler la réactivité de l'atome de phosphore.

Ce type de structure dérivée du phosphole a déjà été mis en évidence par Quin et Mathey, lors de l'étude de la protonation du 1-phényl-3,4-diméthylphosphole. La formation transitoire de dimère similaire a été obtenue par déprotonation d'un sel dimérique de phospholium. Cependant, le composé obtenu était trop sensible pour permettre une caractérisation complète.⁹⁴

Plusieurs questions apparaissent :

- Quel est le mécanisme de cette cyclisation intramoléculaire ?
- Pourquoi la réaction est elle diastéréosélective ?

2. Etude théorique

Dans la littérature, les calculs théoriques suggèrent qu'il existe deux sites de protonation sur le cycle phosphole : la paire libre du phosphore et les deux carbones en α du phosphore.⁹⁵ La protonation peut donc avoir lieu aussi bien sur le phosphore que sur le système diénique en fonction de la substitution du cycle et générer des espèces assez instables.

L'étude de la protonation du XDPP a permis de mettre en évidence un piégeage intramoléculaire d'un sel de phospholium grâce à la structure bidente du XDPP.

a) Méthode de calcul

Les calculs ont été réalisés en utilisant le programme Gaussian 03⁹⁶ pour les calculs DFT.

⁹² Quin, L. D. *Phosphorus-Carbon Heterocyclic Chemistry: The Rise of a New Domain*; Ed. F. Mathey; Pergamon: Amsterdam, **2001**, p 219.

⁹³ a) Chuchman, R.; Holah, D. G.; Hughes, A. N.; Hui, B. C. *J. Het. Chem.*, **1971**, 8, 877. b) Quin, L. D.; Mesch, K. A.; Orton, W. L. *Phosphorus and Sulfur*, **1982**, 12, 161.

⁹⁴ Quin, L. D.; Belmont, S. E.; Mathey, F.; Charrier, C. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1986**, 629.

⁹⁵ a) Delaere, D.; Pham-Tran, N.; N., Nguyen, M. T. *J. Phys. Chem.* **2003**, 38, 7514. b) Delaere, D.; Pham-Tran, N.; N., Nguyen, M. T. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 383, 138.

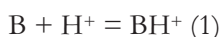
⁹⁶ Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A., Jr.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian 03*, revision C.02; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, **2004**.

La fonctionnelle B3PW91⁹⁷ a été employée en combinaison avec la base 6-31G* pour les calculs des géométries optimisées (pour tous les atomes).

Les minima ont été caractérisés par des calculs de fréquence de vibration.

L'affinité protonique (PA) est l'opposée de la différence d'enthalpie de la réaction (1), dans laquelle B et BH⁺ sont la base et l'acide conjugués. L'équation suivante a permis le calcul de l'affinité absolu protonique⁹⁸ où ΔE_{el} représente la différence de l'énergie électronique entre les formes protonée et neutre à 0 K. ΔE_{ZPE} correspond à la différence au point zéro en énergie, tandis que le dernier terme, $5/2RT$, décrit la correction de la température thermodynamique et permet de convertir les énergies en enthalpies.

Les affinités absolues protoniques ont été calculées en phase gazeuse dans deux systèmes B3LYP/6-311++G(d,p)//HF/6-31G(d,p) et B3PW91/6-311++G(d,p)//B3PW91/6-31G(d,p)



$$PA = -\Delta H(1) = \Delta E_{el} + ZPE + \frac{5}{2}RT$$

b) Mécanismes postulés

Trois mécanismes différents peuvent être proposés pour la réaction de formation de (±)-II-22-(2S*,3R*).

- **Mécanisme 1:** La protonation initialement aurait lieu sur le carbone en alpha du cycle phosphole P1, ce qui permettrait la formation transitoire d'un ion 2,3-dihydrophospholénium qui lui-même réagirait avec l'atome de phosphore de la deuxième unité P2 par son carbone bêta pour former (±)-II-22-(2S*,3R*). Cependant, ce mécanisme semble peu probable étant donné qu'il suppose que la protonation procède de manière régiosélective sur le carbone en α pour former exclusivement un seul diastéréoisomère (Schéma II.51).

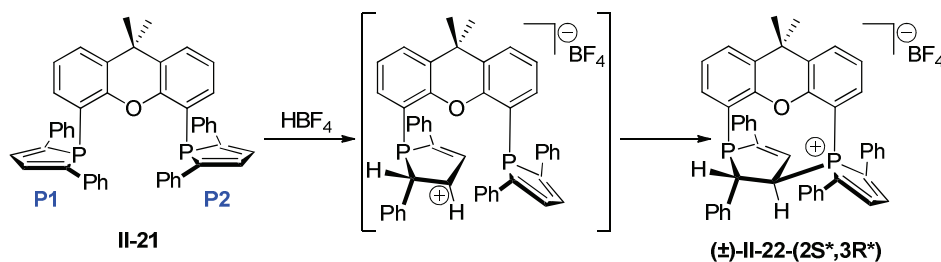


Schéma II.51. Mécanisme 1.

- **Mécanisme 2:** la protonation aurait lieu sur le phosphore du cycle phosphole P2 pour former un ion phospholium. L'addition concertée de la liaison P-H sur la liaison C=C du deuxième cycle phosphole P1 permettrait la formation de (±)-II-22-(2S*,3R*) (Schéma II.52).

⁹⁷ a) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648. b) Perdew, J. P.; Wang, Y. *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 13244. c) Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098.

⁹⁸ a) Ann, M. S.; Igor, A. T.; Christopher, J. M. *Theor. Chim. Acta* **1995**, *92*, 83. b) Zvonimir, B. M.; Borisslav, K.; Damir, K. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 7446. c) Yevgeniy, P.; Leonid, G.; Jerzy, L. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 7346.

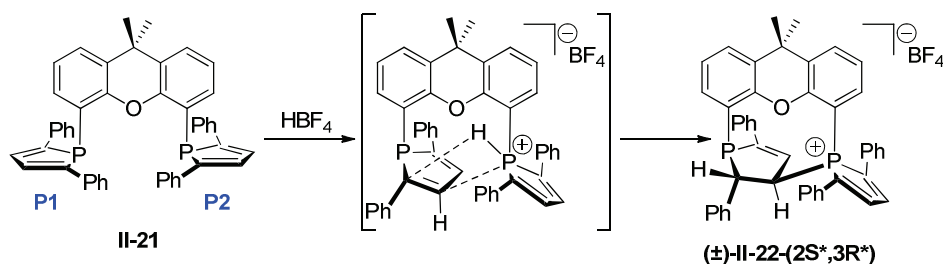


Schéma II.52. Mécanisme 2.

- **Mécanisme 3**: la protonation aurait de même lieu dans un premier temps sur le phosphore de l'unité P2 puis un transfert de proton aurait lieu de l'atome de phosphore P2 sur le carbone en alpha du cycle P1 suivi par l'attaque du phosphore de l'unité P2 sur le carbone bêta du cycle P1 pour former **(±)-II-22-(2S*,3R*)** (Schéma II.53.).

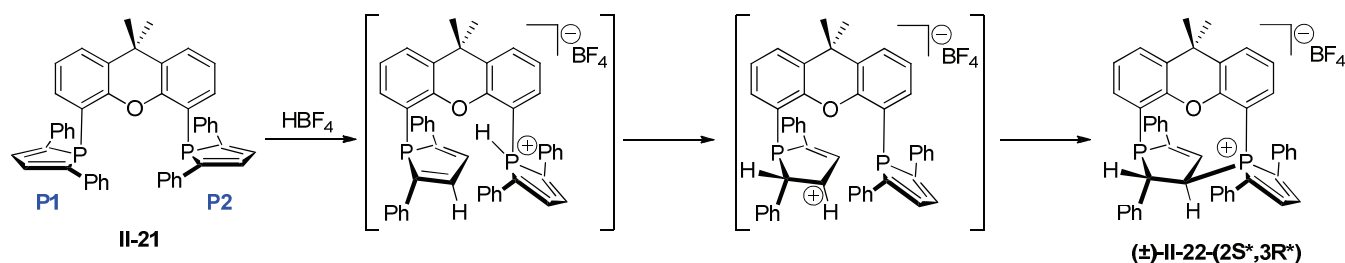


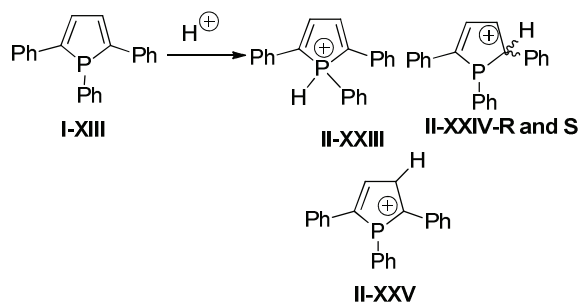
Schéma II.53. Mécanisme 3.

c) Etude du site de protonation privilégié

Les calculs du site de protonation privilégié ont été menés sur le TPP **I-XIII**, en prenant comme hypothèse que le squelette xanthène peut être remplacé par un groupement phényle⁹⁹.

Dans le cas du TPP, l'affinité du proton a été calculée par deux méthodes (Schéma II.54).

- La méthode développée par Nguyen et al. : B3LYP/6-311++G(d,p)//HF/6-31G(d,p)
- La seconde méthode : B3PW91/6-311++G(d,p)//B3PW91 6-311 G(d,p)



Composé	Méthode 1	Méthode 2
II-XXIII	-220.64	-221.97
II-XXIV-R	-219.67	-220.07
II-XXIV-S	-215.72	-216.22
II-XXV	-210.12	-213.41

Schéma II.54. Protonation de TPP **I-XIII** et Affinité protonique de **I-XIII** calculée avec les méthodes 1 et 2 (les PA sont exprimés en kcal/mol).

L'affinité protonique la plus faible est l'affinité protonique du composé P protoné **II-XXIII** quelque soit la méthode utilisée. La réaction privilégiée entre le XDPP et l'acide fort est donc une protonation sur l'atome de phosphore. Le mécanisme 1 que nous avons proposé n'est

⁹⁹Afin d'élargir l'étude, nous avons choisi de modéliser le xanthène par un aryle, de plus comme nous allons voir plus loin l'atome d'oxygène n'intervient pas dans la protonation (Schéma II.55).

pas envisageable puisqu'il suggère que la protonation se déroule sur le carbone du cycle phosphole.

d) *Etude de la conformation et de l'énergie d'affinité protonique du ligand XDPP*

Les calculs suggèrent qu'à température ambiante deux conformères du XDPP **I-21** existent et peuvent s'interconvertir. Deux mouvements peuvent expliquer l'interconversion : une rotation autour de la liaison P-C qui lie le squelette xanthène au cycle phosphole et l'inversion de l'atome de phosphore.

La rotation autour de la liaison P-C peut être exclue à cause de l'encombrement stérique des groupements phényle en alpha du phosphore. L'inversion du phosphore semble donc être le mouvement le plus réaliste. En effet, la barrière d'inversion du TPP **I-13** est de 16 kcal/mol, ce qui est assez faible. Si on assimile le squelette xanthène à un groupement phényle, on peut donc considérer que le XDPP s'interconvertit à température ambiante.

Les deux conformères du XDPP, **II-XXVI-a** et **II-XXVI-b** ont des énergies optimisées très proches. Tous les dérivés protonés sur le carbone en α ou bien sur le phosphore ont été optimisés et leurs énergies sont comparées avec **II-XXVI-a**. Les conformères **II-XXVI-a** et **II-XXVI-b** sont très proches en énergies ainsi que leurs équivalents phospholium **II-XXVII-a**, **II-XXVII-b**. Par ailleurs, les composés protonés en alpha **II-XXVIII-a** et **II-XXVIII-b** ont une énergie supérieure (+4.2 kcal/mol) par rapport aux composés **II-XXVII-a** et **II-XXVII-b**, ce qui corrobore les résultats obtenus avec le TPP (Schéma II.55). La structure du dérivé **II-XXVI** protoné sur l'atome d'oxygène a aussi été optimisée mais il possède une énergie très élevée de 27.6 kcal/mol. Nous n'avons donc pas considéré ce dérivé.

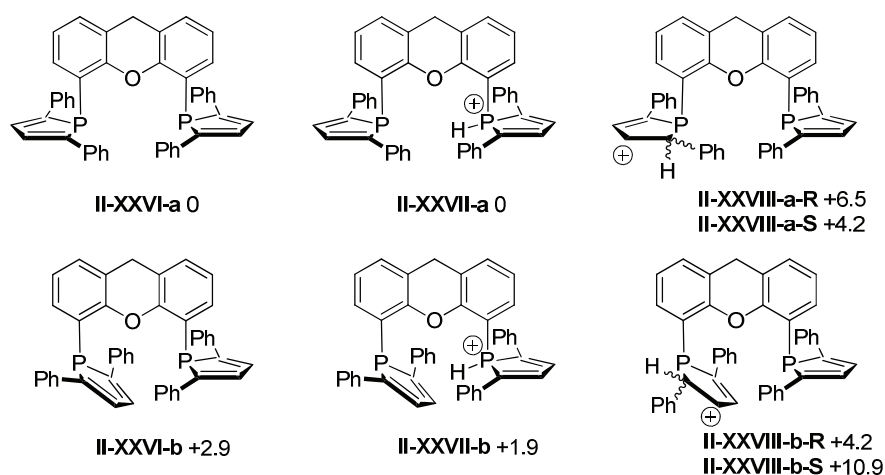


Schéma II.55. Energies relatives (kcal/mol) de **II-XXVI** et ses dérivés protonés **II-XXVII** et **II-XXVIII**.

e) *Etude mécanistique de la réaction de piégeage du phospholium*

• Mécanisme 2 :

Divers calculs ont été menés afin de trouver un état de transition reliant **II-XXVII-b** et **II-XXVIII**. Cependant ces calculs n'ont pas permis de conclure qu'une addition concertée de la liaison P-H sur la liaison C=C de l'autre phosphole se déroulait.

• Mécanisme 3 :

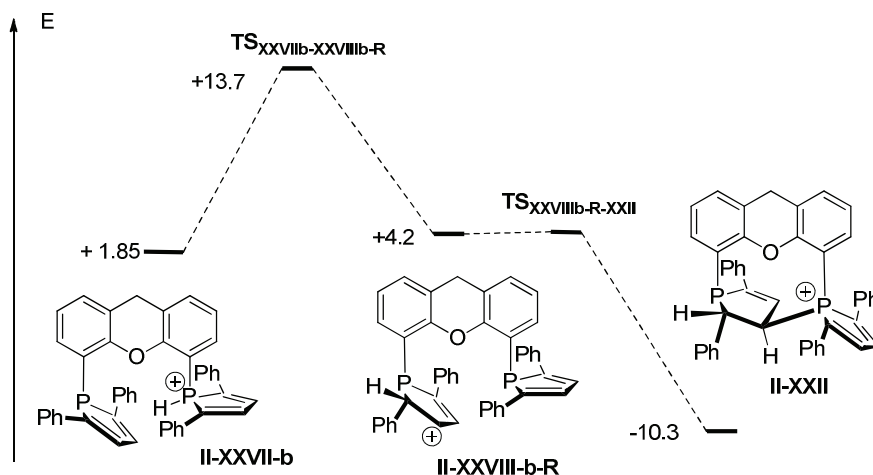


Schéma II.56. Profil énergétique de la transformation de **II-XXVII-b** en **II-XXII** (kcal/mol).

Un mécanisme comportant deux étapes a été calculé (Schéma II.56).

La première étape est un transfert de proton de l'atome de phosphore du phospholium **II-XXVII-b** sur l'atome de carbone en alpha de l'autre cycle phosphole afin de former l'intermédiaire **II-XXVIII-b**, qui a été caractérisé comme étant un minimum d'énergie. L'énergie d'activation pour cette première étape est de 11.9 kcal/mol, ce qui est accessible dans les conditions expérimentales utilisées (température ambiante).

La structure de l'état de transition calculé montre que le proton est localisé à 1.725 Å de l'atome P2 et à 1.461 Å de l'atome de carbone (Figure II.20). En ce qui concerne les orbitales moléculaires, la réaction implique l'interaction du proton H⁺ avec l'orbitale π_2 (principalement développée sur les carbones α) de l'unité butadienyl du cycle phosphole (Annexe).

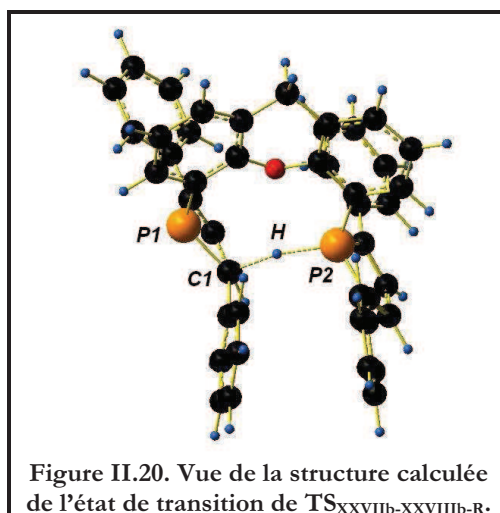


Figure II.20. Vue de la structure calculée de l'état de transition de **TS_{XXVIIIb-XXVIIIb-R}**.

La seconde étape menant à **II-XXII** est la réaction de la paire libre de l'atome de phosphore sur le carbone en beta de l'unité 2,3-dihydrophospholenium. L'état de transition de cette étape est sensiblement à la même énergie que **II-XXVIII-b-R** et correspond au mouvement de l'unité dihydrophospholenium vers l'atome P2.¹⁰⁰

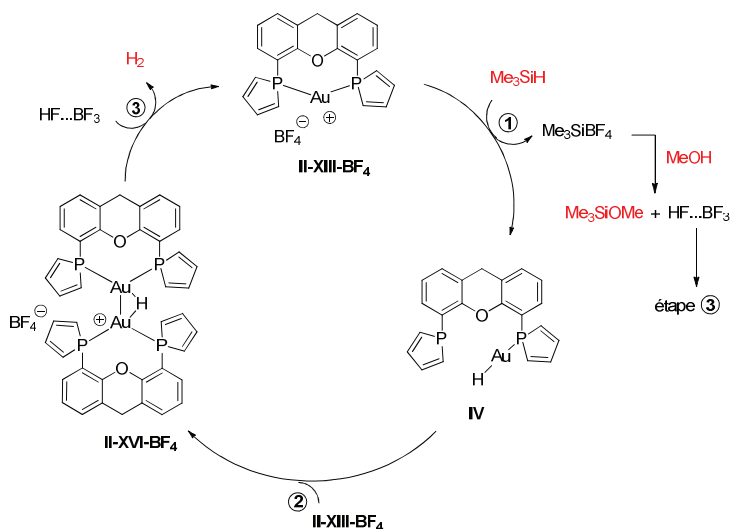
¹⁰⁰ L'état de transition **TS_{XXVIIIb-R-XXII}** possède une fréquence imaginaire à -20.53 cm⁻¹. Des calculs simple point montre que avec le système de calcul B3PW91/6-31+G*, cet état de transition est au dessus en énergie de **II-XXVIIIb-R** ($\Delta E_{ZPE}=+0.1$ kcal/mol), mais dans le système de calcul B3PW91/6-311++G**, le même état de transition est situé en dessous ($\Delta E_{ZPE}=-1.2$ kcal/mol). En considérant l'exothermicité de la réaction, nous pouvons proposer que la structure de l'état de transition est très proche de la structure de **II-XXVIIIb-R** et qu'il n'existe pas de barrière d'activation significative nécessaire à l'attaque de la paire libre de l'atome de phosphore sur le carbone cationique. Une vue de cet état de transition avec les vecteurs de déplacement ainsi que le dipôle, dérivée du vecteur de déplacement sont en annexe.

Conclusion

Longtemps postulés dans les mécanismes catalytiques avec des complexes phosphine-or, un complexe hydruure d'or(I) stabilisé par des phosphines a pour la première fois été caractérisé par diffraction des rayons X. Celui-ci présente des ligands phosphorés à partir de complexes d'or cationiques impliquant des ligands phosphorés à grand angle de morsure, le XDPP.

L'hydruure synthétisé présente un caractère intéressant de dualité acido-basique. L'hydruure **II-16-X** « amphotère » peut donc réagir à la fois avec un acide (caractère hydruure) pour former **II-13-X** ou bien également réagir avec une base (caractère proton) engendrant la formation de particules d'or(0), de XDPP libre et d'acide.

L'obtention expérimentale d'un hydruure d'or complexé par des ligands phosphorés nous a de plus permis alors d'étudier le mécanisme de la réaction de silylation déshydrogénative catalysée par des complexes d'or cationiques. La combinaison des études expérimentales et théoriques réalisées nous a permis d'avancer un mécanisme possible passant par un intermédiaire hydruure d'or.



Le cycle catalytique calculé en présence de complexes d'or faisant intervenir la présence d'un acide fort au cours du cycle, l'addition d'un acide classique a été aussi évaluée en absence d'or sur le ligand libre XDPP. Cette étude a permis de mettre en évidence la réactivité différente du XDPP en présence et en absence d'or. En absence d'or, le ligand libre se protonne puis une cyclisation intramoléculaire a alors lieu formant un composé cyclisé par les groupements phospholes du XDPP. Cette cyclisation se produit dû à la proximité des groupements phospholes dans le ligand bidente. Les groupements phospholes permettent probablement d'amener une certaine adaptabilité du ligand vis à vis de l'angle de morsure possible mais les réactions parasites sur ces groupements sont aussi à évaluer.

Partie III.

Synthèse et étude de ligands diphosphore à grand angle de morsure basés sur un squelette porphyrinogène

Chapitre III.

Les macrocycles porphyrinogènes : Rappels bibliographiques

Partie III

Synthèse et étude de ligands diphosphole à grand angle de morsure basés sur un squelette porphyrinogène

Au sein du laboratoire, des ligands macrocycliques délocalisés ont été réalisés récemment (Schéma III.1). Le complexe de zinc de ces macrocycles présentant des phospholures s'est avéré présenter un angle de morsure assez important (environ 105°).¹

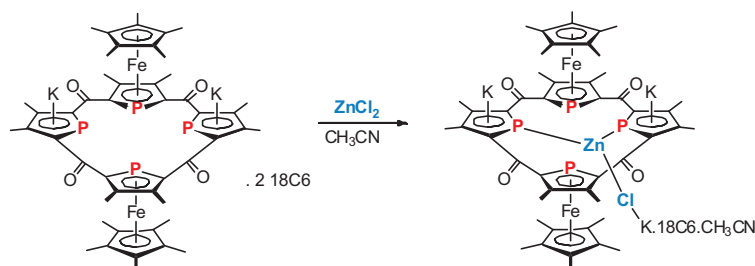


Schéma III.1.

Ces macrocycles tétradentes ont une structure analogue à celle des porphyrinoïdes, présentant 4 atomes donneurs et 4 cycles conjugués entre eux. Les porphyrines sont associées à de multiples processus biologiques fondamentaux faisant intervenir des changements d'états d'oxydation. Même si l'étude de ces processus est compliquée et toujours d'actualité, il est couramment admis que le ligand porphyrinoïde peut intervenir pour stabiliser des états d'oxydation peu usuels qui autorisent une chimie très sophistiquée et spécifique. Deux mécanismes expliquent la stabilisation des états d'oxydation peu usuels dans les porphyrines : le système impose un rayon au métal lors de son incorporation dans la cavité rigide d'une taille restreinte et, plus en rapport avec nos études, possède une plateforme macrocyclique capable d'accepter ou de donner des électrons préalablement stockés.²

Dans le cas de la chimie organométallique, l'utilisation de ligands sensibles à l'oxydoréduction combinée à des métaux de la première ligne du tableau périodique est également un sujet très étudié.³ Dans le cas de tels complexes organométalliques, les systèmes étudiés sont bien plus petits que les systèmes biologiques. Ceci permet donc de comprendre plus en profondeur et avec plus de précision les effets des ligands. Par exemple, l'utilité de la pyridine-2,6-diimines coordonnée à un centre de fer dans la catalyse d'hydrogénation est bien comprise (Schéma III.2).^{3c, 3d}

¹ Travaux réalisés lors de la thèse de doctorat du Dr. Eric Muller, *Ecole Polytechnique* (2010).

² a) *The Porphyrin Handbook*; Kadish, K. M., Smith, K. M. and Guillard, R., Eds.; Academic Press: San Diego, **2000**. b) *Handbook of Porphyrin Science*; Kadish, K. M., Smith, K. M. and Guillard, R Imperial College Press, **2011**.

³ a) Dzik, W. I.; van der Vlugt, J. I.; Reek, J. N. H.; de Bruin, B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3356. b) Chirik, P. J.; Wieghardt, K. *Science* **2010**, *327*, 794. c) Bart, S. C.; Lobkovsky, E.; Chirik, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13794. d) Bart, S. C.; Chlopek, K.; Bill, E.; Bouwkamp, M. W.; Lobkovsky, E.; Neese, F.; Wieghardt, K.; Chirik, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13901. e) Lorkovic, I. M.; Duff, R. R.; Wrighton, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3617. f) Zhu, D.; Budzelaar, P. H. M. *Organometallics* **2010**, *29*, 5759. g) Smith, A. L.; Clapp, L. A.; Hardcastle, K. I.; Soper, J. D. *Polyhedron* **2010**, *29*, 164. h) Smith, A. L.; Hardcastle, K. I.; Soper, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14358.

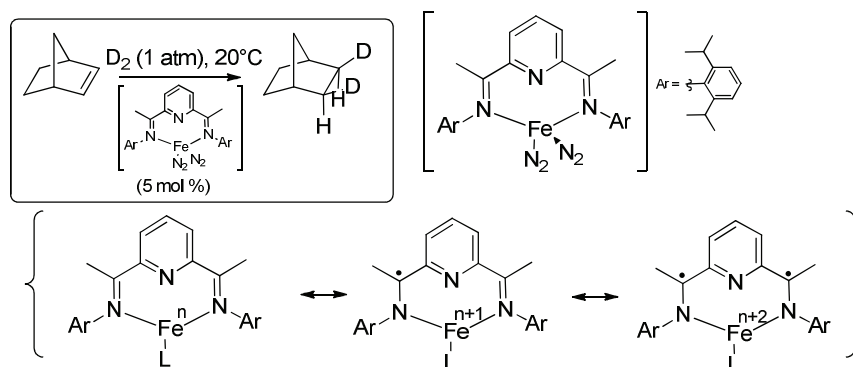


Schéma III.2. Hydrogénation en présence d'un complexe de fer réservoir d'électrons.

En effet, de nombreuses réactions impliquant des catalyses par un métal de transition « noble » (Pd, Pt, Ru, Ir...) utilisent des étapes élémentaires dans lesquelles deux électrons sont transférés à partir du métal (addition oxydante) ou bien vers le métal (élimination réductrice). Ces métaux « nobles » sont chers et rares tandis que les métaux de la première ligne du tableau périodiques sont plus économiques et abondants. Les métaux de la première ligne existent sous différents degrés d'oxydation variant entre eux d'un électron (ex : Co(II)/Co(III), Fe(II)/Fe(III)...) et sont souvent impliqués dans des réactions radicalaires avec les substrats organiques. Ainsi, l'utilisation des métaux de la première ligne dans des catalyses classiques nécessitant deux électrons est limitée. Actuellement, l'objectif de travail de nombreuses équipes est l'utilisation de ligands sensibles à l'oxydoréduction permettant de réagir directement avec les substrats de catalyse,⁴ ou bien en les utilisant comme des réservoirs à électrons afin de faciliter les réactions à deux électrons (un sur le métal, un sur le ligand) pour les métaux qui ont une tendance à privilégier des changements d'états d'oxydation faisant intervenir un seul électron (Schéma III.3).⁵ Quelques réussites spectaculaires ont été obtenues par les équipes de Chirik et Bruin.^{3c, 3d} Notons que la quasi-totalité de ces ligands est construite autour de donneurs très peu polarisables (O, N, ..).

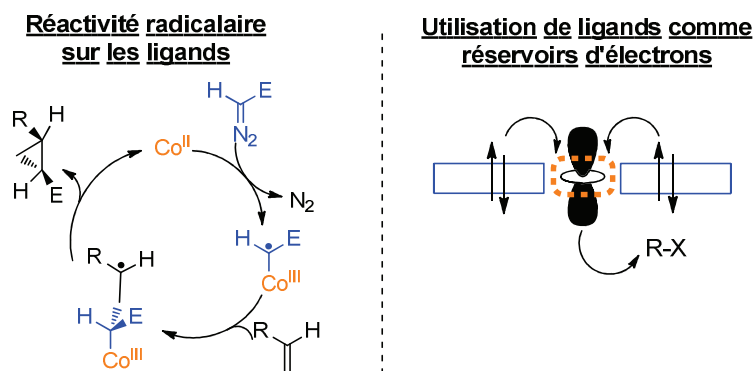


Schéma III.3. Les ligands rédox non innocents en catalyse organométallique.

⁴ Dzik, W. I.; Xu, X.; Zhang, X. P.; Reek, J. N. H.; de Bruin, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10891.

⁵ a) Bouwkamp, M. W.; Bowman, A. C.; Lobkovsky, E.; Chirik, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13340. b) Sylvester, K. T.; Chirik, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8772. c) Stanciu, C.; Jones, M. E.; Fanwick, P. E.; Abu-Omar, M. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12400. d) Blackmore, K. J.; Ziller, J. W.; Heyduk, A. F. *Inorg Chem.* **2005**, *44*, 5559. e) Ketterer, N. A.; Fan, H.; Blackmore, K. J.; Yang, X.; Ziller, J. W.; Baik, M. U.; Heyduk, A. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4364. f) Haneline, M. R.; Heyduk, A. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8410.

Dans cette optique, les ligands macrocycliques phosphorés présentant les particularités d'inclure un atome « mou » tel que le phosphore ainsi qu'un système conjugué pouvant être sensible à l'oxydoréduction semblent intéressants. La présence du phosphore à la place d'atomes « durs » tels que l'azote permettrait d'étendre, en l'adaptant à des métaux plus polarisables (avec des états d'oxydation plus faibles), la chimie des complexes présentant un ligand électroactif, présentée ci-dessus.

Cependant, un problème majeur apparaît concernant les macrocycles dianioniques (Schéma III.1) déjà connus : ils sont difficiles à réduire, en raison de la charge déjà présente dans les anions phospholures, qui est bien délocalisée sur le système π .¹ Par ailleurs, ces systèmes fondés sur les phospholures ressemblent énormément aux cyclopentadiénures et sont prompts à former des complexes η^5 avec beaucoup de sels de métaux de transition.⁶ Cependant, les ligands basés sur les unités phospholes semblent avoir un certain potentiel : ils possèdent un très bon comportement vis-à-vis de la coordination, ils se réduisent à des potentiels accessibles et il est possible d'étendre la délocalisation électronique, ce qui a été montré dans des études récentes de l'équipe de Réau et Hissler⁷ ainsi que par l'équipe de Matano⁸ lors d'études électrochimiques de porphyrinoïdes substitués par un phosphore (Schéma III.4).

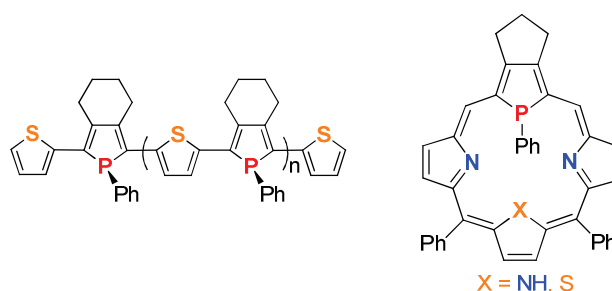


Schéma III.4. Polymère synthétisé par l'équipe de Réau et Hissler et composé porphyrinoïde synthétisé par l'équipe de Matano

Dans cette deuxième partie du manuscrit, nous avons alors décidé de réaliser la synthèse de composés à base de phospholes toujours bidentes à grand angle de morsure ne présentant plus un squelette rigide comme le xanthène dans le XDPP (Partie II) mais un squelette multifonctionnel macrocyclique flexible basé sur le squelette porphyrinoïque⁹ pouvant présenter des propriétés d'oxydoréduction.¹⁰

⁶ a) Mathey, F. *Tetrahedron Lett.* **1976**, 46, 4155. b) Mathey, F. *J. Organomet. Chem.* **1977**, 139, 77. c) Nief, F.; Mathey, F. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 770. d) Nief, F.; Mathey, F.; Ricard, L.; Robert, F. *Organometallics* **1988**, 7, 921. e) Nief, F.; Mathey, F. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 800. f) Nief, F.; Riant, P.; Ricard, L.; Desmurs, P.; Baudry-Barbier, D. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1041. g) Feher, R.; Köhler, F. H.; Nief, F.; Ricard, L.; Rossmayer, S. *Organometallics* **1997**, 16, 4606. h) Forissier, K.; Ricard, L.; Carmichael, D.; Mathey, F. *Organometallics* **2000**, 19, 954. i) Carmichael, D.; Ricard, L.; Mathey, F. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1167.

⁷ a) Hay, C.; Hissler, M.; Fischmeister, C.; Rault-Berthelot, J.; Toupet, L.; Nyulaszi, L.; Réau, R. *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 4222. b) Hay, C.; Fave, C.; Hissler, M.; Rault-Berthelot, J.; Réau, R. *Org. Lett.*, **2003**, 5, 3467.

⁸ a) Matano, Y.; Imahori, H. *Acc. Chem. Res.* **2009**, 42, 1193. b) Matano, Y.; Nakabuchi, T.; Miyajima, T.; Imahori, H.; Nakano, H. *Org. Lett.* **2006**, 8, 5713.

⁹ Les porphyrinogènes sont des macrocycles liés aux porphyrines dans lesquels les carbones méso, les carbones liés aux pyrroles ou à l'hétérocycle, sont tous ou partiellement réduits en méthylène, rompant ainsi la conjugaison des électrons π du macrocycle.

¹⁰ Crabtree, R. H. *New. J. Chem.* **2011**, 35, 18.

Chapitre III.

Les macrocycles porphyrinogènes : Rappels bibliographiques

Sommaire

I.	Les cycles du type porphyrine	86
1.	Les [N ₄]-porphyrines : propriété générales, modifications du squelette et coordination.....	86
2.	Les hétéroporphyrines : modification des atomes de « cœur » des porphyrines..	90
3.	Les phosphaporphyrines : introduction d'un atome de phosphore sur une structure porphyrinique.....	92
4.	Porphyrines tri- et tétra- phosphorées ?	95
II.	Les calixphyrines : analogue des porphyrines non entièrement délocalisées.....	96
1.	Les [N ₄]-calixphyrines : propriétés générales et coordination	96
2.	Les hétéro-calixphyrines : propriétés générales et coordination	97
III.	Les calix-[4]pyrroles : analogues non délocalisés des porphyrines.....	99
1.	Les calix-[4]pyrroles : propriétés générales et coordination	99
2.	Les hétéro-calixpyrroles : propriétés générales et coordination.....	102
IV.	Notre travail : objectifs, intérêts, rétrosynthèse	106
1.	Objectifs et intérêts.....	106
2.	Analyse rétrosynthétique utilisée pour la synthèse de calix -[2]phosphole-[2]hétérocycle	107

Nous nous limitons aux structures de type porphyriniques dotées de 4 unités cycliques présentant chacune une conjugaison, chaque unité étant reliée à une autre unité par des ponts à un carbone. Ainsi, le nombre de chaînons internes est de 16 atomes intracycliques.

I. Les cycles du type porphyrine

1. Les [N₄]-porphyrines : propriété générales, modifications du squelette et coordination

Depuis des dizaines d'années, les porphyrines sont très étudiées en raison de leur rôle crucial dans des processus biologiques tels que la respiration végétale (chlorophylle) et animale (hème) (Schéma III.5).¹¹

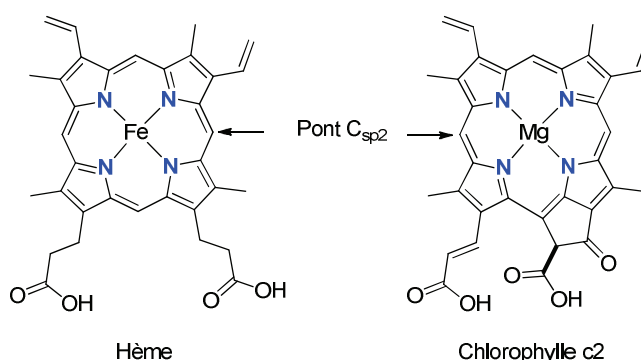


Schéma III.5. Exemples de porphyrines naturelles.

L'intérêt porté à ces macrocycles tétrapyrroliques réside dans ses multiples fonctions biologiques, la très bonne capacité de coordination de ces ligands multidentés, mais aussi dans les réactions redox possibles grâce à la présence du cycle porphyrinique.

*Activité redox des porphyrines :¹²

Le cytochrome P450 est le nom générique d'une famille d'enzymes ayant comme site actif des porphyrines de fer qui catalysent l'addition d'oxygène sur un substrat hydrocarboné (Schéma III.6). Ces enzymes jouent un rôle essentiel dans le métabolisme, les biosynthèses ainsi que dans la désintoxication des organismes.

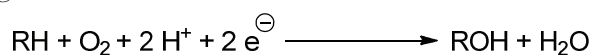


Schéma III.6. Réaction catalysée par les cytochromes P450.

Plus de 40 ans après la découverte des cytochromes P450,¹³ la nature exacte des espèces actives est toujours une question générant de nombreux débats. Cependant, son mécanisme d'action inclut des étapes particulièrement intéressantes possibles actuellement uniquement *in vivo* comme l'oxydation à température ambiante des alcanes en solution aqueuse.

¹¹ Battersby, A. R. ; Fookes, C. J. R.; Matcham, G. W. J.; McDonald, E. *Nature* **1980**, 285, 17.

¹² Meunier, B. ; deVisser, S. P. ; Shaik, S. *Chem. Rev.* **2004**, 104, 3947.

¹³ a) Omura, T. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **1999**, 266. b) Estabrook, R. W. *Drug Metab. Rev.* **2003**, 31, 1461.

Le cycle catalytique présenté couramment mais toujours en débat pour l'action des P450 est donné dans le Schéma III.7. Le site catalytique est constitué d'un hème de fer avec un ligand cystéine apical.

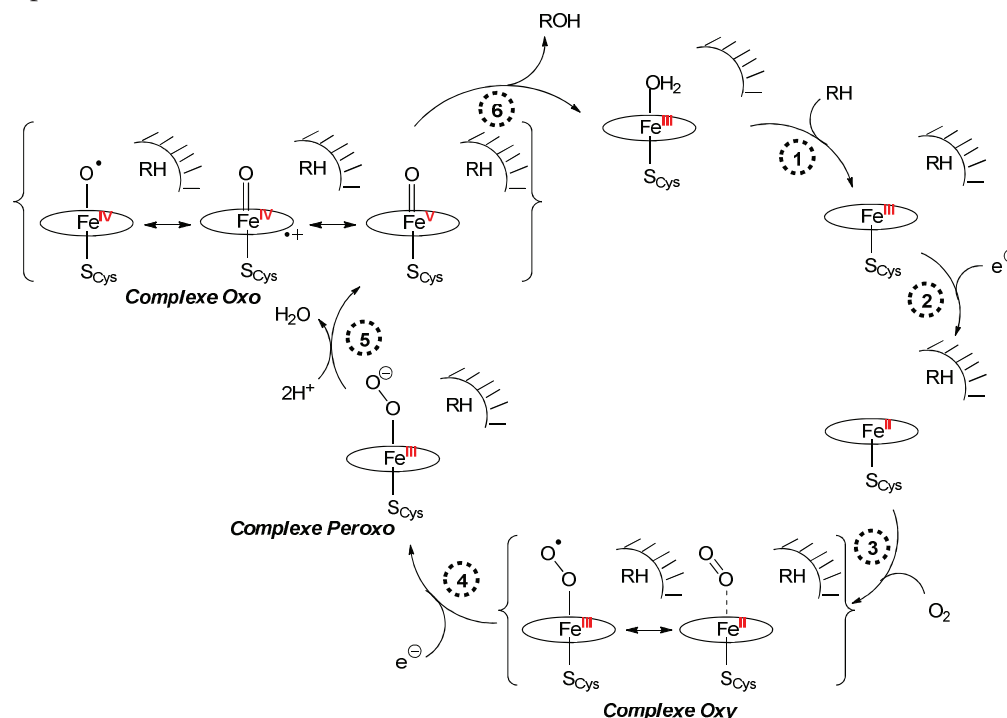


Schéma III.7. Mécanisme catalytique des cytochromes P450.

Dans l'étape 1, un hydrocarbure entre dans la poche de la protéine près de l'hème la rendant hydrophobe, ce qui permet l'expulsion d'une molécule d'eau. La porphyrine adopte alors transitoirement une géométrie légèrement pliée, le fer passant d'une géométrie hexacoordinée à une géométrie pentacoordinée. Le changement de conformation permet à l'hème de devenir un meilleur puits d'électrons et favorise ainsi un transfert d'électrons de la réductase.¹⁴

Dans l'étape 2, l'électron généré par l'enzyme réductase, transmis par l'intermédiaire des acides aminés de la protéine, réduit le fer(III) en fer (II). La réduction en fer (II) permet de coordonner une molécule d'O₂ dans l'étape 3 qui peut être perçue comme un ion O₂⁻ coordonné au fer (III), ou comme un ligand neutre O₂ lié au fer (II). Dans l'étape 4, un deuxième électron est ajouté, permettant la formation d'un complexe peroxyde coordiné. Dans l'étape 5, la rupture de la liaison O-O est supposée : deux protons entrent et réagissent avec l'oxygène pour donner une molécule d'eau et libérer des espèces fer-oxo.¹⁵

Ces complexes fer-oxo peuvent être décrits formellement comme un atome d'oxygène lié à un fer (IV), ou bien comme un ion oxyde coordonné au fer (V), Fe=O, ou bien comme un atome d'oxygène coordonné par une double liaison sur un atome de fer (IV) avec un cation radical présent sur le cycle porphyrine. Le ligand axial cystéine, soufré chargé négativement, permet un effet donneur sur l'atome de fer (III) qui semble favoriser la formation du complexe oxo {Fe(IV)-

¹⁴ Atkins, W. A.; Sligar, S. G. *Biochemistry* **1990**, 29, 1271.

¹⁵ Auclair, K.; Moënné-Loccoz, P.; Ortiz de Montellano, P. R. J. *Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 4877.

porphyrine cation radical}. Des espèces telles que les radicaux cations Fe(IV) ont été entièrement caractérisées dans le cas des hèmes des enzymes peroxydases.¹⁶

L'étape 6 permet l'oxydation de l'hydrocarbure RH en ROH par des réactions radicalaires initiées par les acides aminés proches de l'hème. Après que les acides aminés ont créé une poche hydrophile autour de l'hème, une molécule d'eau entre à l'intérieur de la cavité et le produit ROH est alors dissocié, afin de compléter le cycle catalytique.¹⁴

Les cytochromes P450 sont un exemple de catalyseurs *in vivo* hémiques très efficaces grâce à la possibilité d'adaptabilité, de légère flexibilité du cycle porphyrinique ainsi que grâce aux propriétés redox des macrocycles porphyriniques.

*Analogues synthétiques et modification des propriétés :

En chimie de synthèse, plusieurs analogues basés sur diverses substitutions en pont ou bien sur les unités pyrroliques, sur l'augmentation du nombre d'unités cycliques contenues dans le macrocycle ou bien sur l'augmentation du nombre d'atomes en pont des unités cycliques ont été préparés. Ces deux dernières modifications par augmentation du nombre d'unités pyrroliques et du nombre d'atomes en pont ne seront pas étudiées dans la suite de ce manuscrit.¹⁷

Afin de modifier les propriétés des porphyrines, certaines modifications chimiques sur le macrocycle ont été réalisées par réaction de condensation par différentes équipes¹⁸ comme par exemple la synthèse de tétraphénylporphyrine (TPP)¹⁹ (Schéma III.8).

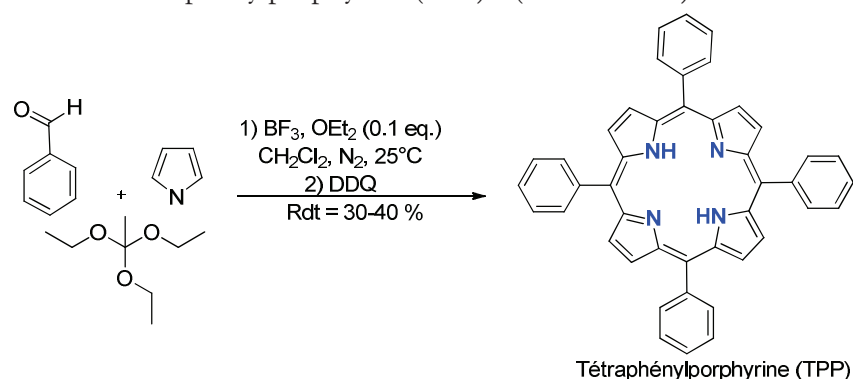


Schéma III.8. Synthèse de la TPP par la méthode de Lindsey.

Des synthèses bien plus complexes ont été étudiées telles que la synthèse de la chlorophylle A par Woodward en 32 étapes en 1960 (Schéma III.9).²⁰

¹⁶ a) *Peroxidases in Chemistry and Biology*; Everse, J., Everse, K. E., Grisham, M. B., Eds.; CRC Press: Boca Raton, FL, **1991**; 2 volumes. b) Meunier, B. In *Comprehensive Coordination Chemistry II*; McClaverty, J., Meyer, T. J., Eds.; Elsevier: New York, **2003**, Vol. 8, pp261-280.

¹⁷ a) Jasat, A.; Dolphin, D. *Chem. Rev.* **1997**, 97, 2267. b) Sessler, J. L.; Weghorn, S. J. in *Expanded, Contracted, and Isomeric Porphyrins*, Pergamon, New York,, **1997**.

¹⁸ Revues synthèse de porphyrines: a) Latos-Grazynski, L. In *The Porphyrin Handbook*; Kadish, K. M., Smith, K. M. and Guillard, R., Eds.; Academic Press: San Diego, **2000**; Vol 2, Chapter 14. b) Furuta, H.; Maeda, H.; Osuka, A. *Chem. Commun.* **2002**, 1795. c) Srinivasan, A.; Furuta, H. *Acc. Chem. Res.* **2005**, 38, 10. d) Chandrashekar, T. K.; Venkatraman, S. *Acc. Chem. Res.* **2003**, 36, 676. e) Stepien, M.; Latos-Grazynski, L. *Acc. Chem. Res.* **2005**, 38, 88. f) Chmielewski, P. J.; Latos-Grazynski, L. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249, 2510. g) Gupta, I.; Ravikanth, M. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 468. h) Lash, T. D. *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 5461. i) Misra, R.; Chandrashekar, T. K. *Acc. Chem. Res.* **2008**, 41, 265.

¹⁹ Lindsey, S.; Hsu, H. C.; Schreiman, I. C. *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 4969.

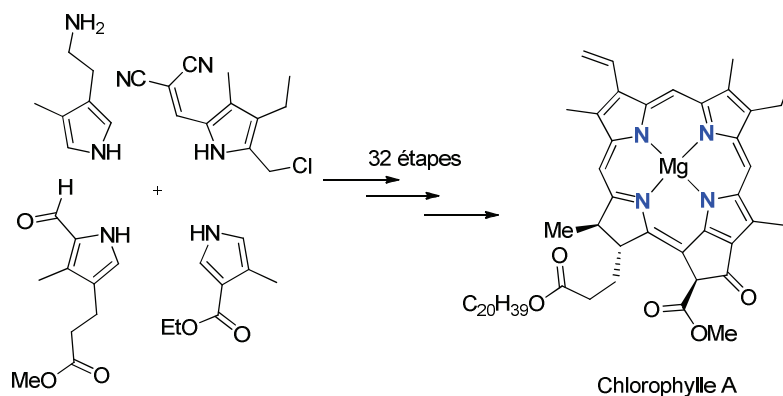


Schéma III.9. Synthèse de la chlorophylle A par Woodward.

Ces composés sont d'excellents ligands permettant de former des complexes très divers avec à peu près tous les métaux de la classification périodique via des liaisons σ azote-métal.² Cependant, en plus du mode de coordination σ qui entre en jeu pour la plus part des porphyrines synthétisées, ces ligand peuvent aussi coordiner des métaux via la formation de complexes π . Ce nouveau mode de coordination peut avoir un effet très important sur les propriétés photochimiques et électrochimiques du ligand seul ou bien sur les complexes formés par la suite. En principe, deux modes de coordination sont envisageables pour des macrocycles de type porphyrinique : le premier est un mode de coordination π sur le cycle aromatique convenable ou bien sur un substituant à la périphérie et le deuxième mode est la complexation directe σ de une ou de plusieurs unités pyrroles par l'atome d'azote.²¹

Le premier exemple de liaison π impliquant une unité pyrrole des métalloporphyrines a été publié par Rauchfuss et al. au milieu des années 1990.²² Sessler, Kadish, Fukuzumi et al. ont synthétisé en 2008 une série de métalloporphyrines ruthénocènes dans lesquelles l'entité RuCp^{*+} est coordonnée sur une face des complexes de Zn^{II} , Cu^{II} et Ni^{II} des octaéthylporphyrines (Schéma III.10).^{21,23}

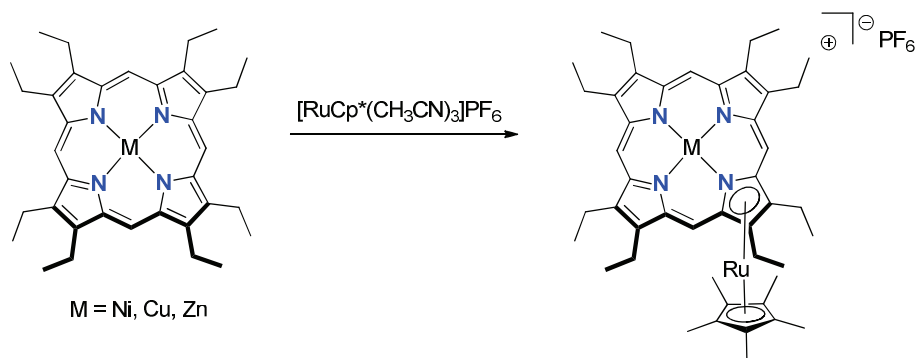


Schéma III.10. Synthèse de métalloporphyrines ruthénocène.

²⁰ Woodward, R. B.; Ayer, W. A.; Beaton, J. M.; Bickelhaupt, F.; Bonnett, R.; Buchschacher, P.; Closs, G. L.; Dutler, H.; Hannah, J.; Hauck, F. P.; Ito, S.; Langemann, A.; Le Goff, E.; Leimgruber, W.; Lwowski, W.; Sauer, J.; Valenta, Z.; Volz, H. J. *Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 3800.

²¹ Cuesta, L.; Sessler, J. L. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2716.

²² a) Dailey, K. K.; Yap, G. P. A.; Rheingold, A. L.; Rauchfuss, T. B. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1833. b) Dailer, K. K.; Rauchfuss, T. B. *Polyhedron* **1997**, *16*, 3129.

²³ Cuesta, L.; Karnas, E.; Lynch, V. M.; Sessler, J. L.; Kajonkijya, W.; Zhu, W.; Zhang, M.; Ou, Z.; Kadish, K. M.; Ohkubo, K.; Fukuzumi, S. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 10206.

Malgré de nombreux essais, la π -métallation du ligand porphyrine libre n'a pas pu être réalisée. Ces systèmes synthétisés bimétalliques ont montré des propriétés électrochimiques très riches dues à l'interaction entre les deux métaux à travers le système conjugué porphyrinique.²³

2. Les hétéroporphyrines : modification des atomes de « cœur » des porphyrines

Une des modifications chimiques très prometteuse est la modification des atomes du cœur de la porphyrine, ie le remplacement d'un ou de plusieurs atomes d'azote par d'autres hétéroatomes ou bien par un carbone afin de former un ligand polydente hétéronucléaire (Schéma III.11).^{24,25, 26, 27}

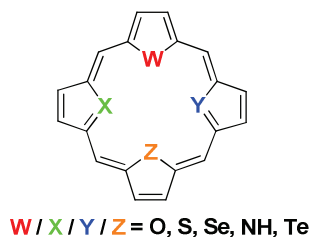


Schéma III.11. Hétéroporphyrines.

• Effets sur les propriétés physiques : exemples

Ainsi, la taille, la forme, la charge et la capacité de coordination des porphyrines modifiées au cœur sont ajustables selon l'unité hétérocyclique modifiée. Des études récentes sur ces porphyrines modifiées ont montré que la structure électronique du système π diffère assez significativement de celle de la porphyrine classique. Les bandes de Soret et les bandes Q des mono- et di-chalcogène porphyrine sont déplacées vers les hautes longueurs d'onde, les déplacements bathochromes sont de même très dépendants de la nature des chalcogènes employés (O, S, Se, Te).^{24f} L'incorporation de quatre chalcogènes (O, S) a permis la stabilisation de

²⁴ Porphyrines contenant des chalcogènes : a) Broadhurst, M. J.; Grigg, R.; Johnson, A. W. *J. Chem. Soc. C* **1971**, 3681. b) Ulman, A.; Manassen, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 6540. c) Latos-Grazynski, L.; Lisowski, J.; Olmstead, M. M.; Balch, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 4428. d) Chmielewski, P. J.; Latos-Grazynski, L.; Olmstead, M. M.; Blach, A. L. *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 268. e) Sridevi, B.; Narayanan, S. J.; Srinivasan, A.; Chandrashekar, T. K.; Subramanian, J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 1979. f) Abe, M.; Hilmey, D. G.; Stilts, C. E.; Sukumaran, D. K.; Detty, M. R. *Organometallics* **2002**, 21, 2986. g) Agarwal, N.; Ravikanth, M. *Tetrahedron* **2004**, 60, 4739. h) Uno, H.; Shimizu, Y.; Uoyama, H.; Tanaka, Y.; Okujima, T.; Ono, N. *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 87. i) Cho, D.-G.; Plitt, P.; Lim, S. K.; Lynch, V.; Hong, S.-J.; Lee, C.-H.; Sessler, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 10502.

²⁵ Carbaporphyrinoïdes : a) Berlin, K.; Breitmaier, E. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1246. b) Berlin, K. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1820. c) Lash, T. D.; Hayes, M. J. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 840. d) Stepien, M.; Latos-Grazynski, L. *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 5113. e) Lash, T. D.; Hayes, M. J.; Spence, J. D.; Muckey, M. A.; Ferrence, G. M.; Szczepura, L. F. *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 4860. f) Sprutta, N.; Swiderska, M.; Latos-Grazynski, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 13108.

²⁶ Porphyrines N-fusionnées : a) Furuta, H.; Asano, T.; Ogawa, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 767. b) Chmielewski, P. J.; Latos-Grazynski, L.; Rachlewicz, K.; Glowiak, T. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 779. c) Furuta, H.; Maeda, H.; Osuka, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 803. d) Furuta, H.; Ishizuka, T.; Osuka, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 5622. e) Morimoto, T.; Uno, H.; Furuta, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, 46, 3672. f) Toganoh, M.; Kimura, T.; Furuta, H. *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 10585.

²⁷ Pyriporphyrines. par exemple, voir : a) Berlin, K.; Breitmaier, E. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 219. b) Lash, T. D.; Chaney, S. T. *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 944. c) Mysliborski, R.; Latos-Grazynski, L.; Szterenber, L. *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 3064. d) Sim, E.-K.; Jeong, S.-D.; Yoon, D.-W.; Hong, S.-J.; Kang, Y.; Lee, C.-H. *Org. Lett.* **2006**, 8, 3355. e) Lash, T. D.; Pokharel, K.; Serling, J. M.; Yant, V. R.; Ferrence, G. M. *Org. Lett.* **2007**, 9, 2863.

systèmes plans à 20 électrons π délocalisés pour former des isophlorines avec des rendements faibles (2.5%), ceci étant très difficile à construire avec une [N₄]-porphyrine (Schéma III.12).²⁸

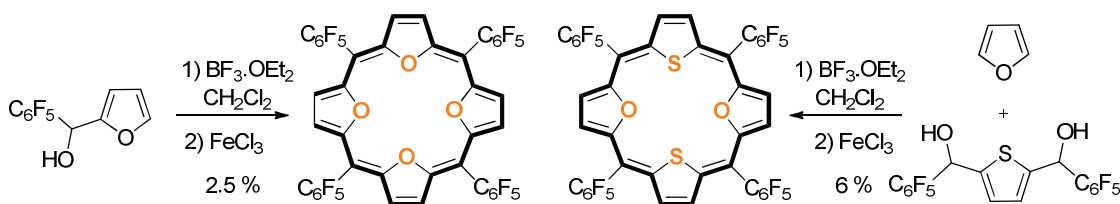


Schéma III.12. Stabilisation de composés isophlorines à 20 électrons.

• Effets sur les propriétés chimiques : exemples

Un des aspects les plus intéressants des porphyrines modifiées au cœur est la réactivité unique qu'apportent les hétéroatomes utilisés. Par exemple, les [Te-N₃]-porphyrines, peuvent permettre des réactions telles que la réaction d'échange Te/O²⁹ mise en évidence par l'équipe de Latos-Grazynsky (Schéma III.13) ou bien des chlorations oxydantes³⁰ sur le centre Te.

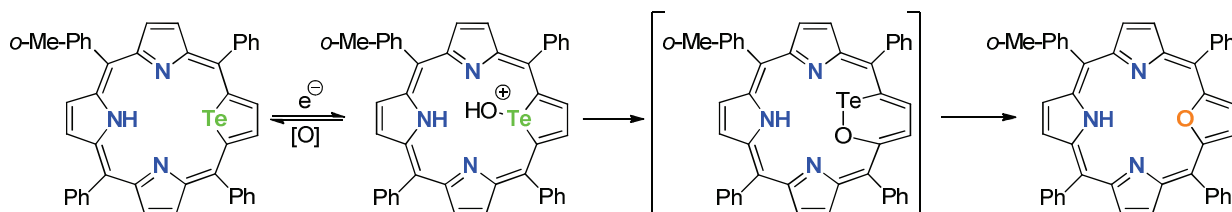


Schéma III.13. Réactivité des [Te, N]porphyrines.

D'autres atomes tels que les carbones ont une réactivité très variée telles que l'alkylation (Schéma III.14),³¹ la cyanation,³² la diphenylphosphination,³³ l'halogénéation,³⁴ la nitration,³⁴ l'oxygénation,³⁵ la pyridination (Schéma III.15),³⁶ et la fusion interne.³⁴

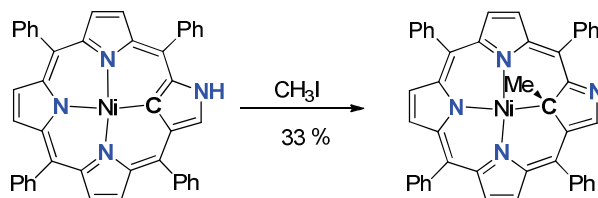


Schéma III.14. Alkylation de [C-N₃]-porphyrines.

²⁸ Isophlorines contenant des chalcogènes : a) Pohl, M.; Schmickler, H.; Lex, J.; Vogel, E. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1693. b) Reddy, J. S.; Anand, V. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3718.

²⁹ Latos-Grazynski, L.; Pacholska, E.; Chmielewski, P. J.; Olmstead, M. M.; Blalch, A. L. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2252.

³⁰ Abe, M.; Detty, M. R.; Gerlits, O. O.; Sukumaran, D. K. *Organometallics* **2004**, *23*, 4513.

³¹ a) Chmielewski, P. J.; Latos-Grazynski, L.; Glowiak, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5690. b) Schmidt, I.; Chmielewski, P. J. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 5579.

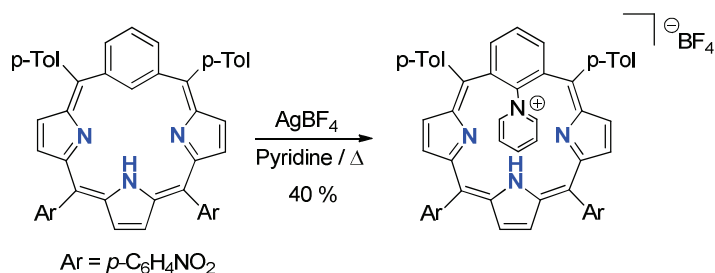
³² Xiao, Z.; Patrick, B. O.; Dolphin, D. *Chem. Commun.* **2003**, 1062.

³³ Grzegorzec, N.; Pawlicki, M.; Szterenber, L.; Latos-Grazynski, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7224.

³⁴ Furuta, H.; Ishizuka, T.; Osuka, A.; Ogawa, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5748.

³⁵ a) Hung, C.-H.; Chen, W.-C.; Lee, G.-H.; Peng, S.-M. *Chem. Commun.* **2002**, 1516. b) Xiao, Z.; Patrick, B. O.; Dolphin, D. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 8125. c) Stepien, M.; Latos-Grazynski, L.; Szterenber, L. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 2259. d) Lash, T. D.; Szymanski, J. T.; Ferrence, G. M. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 6481.

³⁶ Stepien, M.; Latos-Grazynski, L. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 3379.

Schéma III.15. Pyridination des [C-N₃]-porphyrines.

Malgré ces découvertes encourageantes dans le domaine des modifications de cœur des porphyrines, les éléments introduits afin de remplacer les atomes d'azote sont limités au carbone, au silicium,³⁷ et aux chalcogènes. Matano et al. se sont pour la première fois intéressés à la chimie des phosphaporphyrines.³⁸

3. Les phosphaporphyrines : introduction d'un atome de phosphore sur une structure porphyrinique

Matano et al. ont remplacé un cycle pyrrole par un cycle phosphole, analogue phosphoré formel du cycle pyrrole.

Le cycle phosphole³⁹ est électroniquement très différent du cycle pyrrole. Le cycle phosphole présente seulement 42% de l'aromaticité du pyrrole dans sa conformation pyramidale.^{40,41}

Ainsi, la structure électronique du système π des phosphaporphyrines est largement modifiée par l'introduction d'une unité phosphole. En 2003, Delaere et Nguyen ont décrit les structures électroniques et les propriétés optiques des mono- et di-phosphaporphyrines par calculs DFT (Schéma III.16). Leur travail montre que les monophosphaporphyrines posséderaient une certaine stabilité.⁴² Cependant, la synthèse de tels composés n'a été décrite qu'en 2006 par Matano.

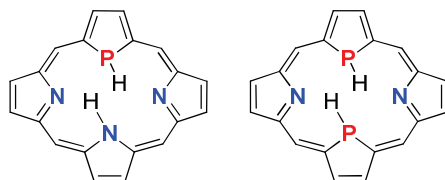


Schéma III.16. Calculs sur les systèmes porphyriniques phosphorés.

³⁷ Skonieczny, J.; Latos-Grazynski, L.; Szterenber, L. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 4861.

³⁸ Matano, Y.; Imahori, H. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 8, 1193.

³⁹ Revues: a) Mathey, F. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 429. b) Quin, L. D. In *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II*; Katritzky, A. R.; Rees, C. W.; Scriven, E. F. V., Eds.; Elsevier: Oxford, **1996**; Chapter 15. c) Hissler, M.; Dyer, P. W.; Réau, R. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *244*, 1. d) Mathey, F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 1578. e) Baumgartner, T.; Réau, R. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4681; (correction) **2007**, *107*, 303. f) Hobbs, M. G.; Baumgartner, T. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *23*, 3611. g) Réau, R.; Dyer, P. W. In *Comprehensive Heterocyclic Chemistry III*; Ramsden, C. A.; Scriven, E. F. V.; Taylor, R. J. K., Eds.; Elsevier: Oxford, **2008**; Chapter 3.15. h) Matano, Y.; Imahori, H. *Org. Biomol. Chem.* **2009**, *7*, 1258.

⁴⁰ Alkorta, I.; Zborowski, K.; Elguero, J. *Struct. Chem.* **2006**, *17*, 13.

⁴¹ Exemples: a) Hay, C.; Hissler, M.; Fischmeister, C.; Rault-Berthelot, J.; Toupet, L.; Nyulaszi, L.; Réau, R. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4222. b) Delaere, D.; Nguyen, M. T.; Vanquickenborne, L. G. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 838. c) Baumgartner, T.; Bergmans, W.; Krapati, T.; Neumann, T.; Nieger, M.; Nyulaszi, L. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 4687.

⁴² Delaere, D.; Nguyen, M. T. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *376*, 329.

Evidemment, la synthèse des phosphaporphyrines nécessite la préparation de phospholes 2,5-disubstitués. La réactivité des phospholes est basée sur la faible aromaticité du cycle à 5 chaînons et sur une forte nucléophilie de l'atome trigonal de phosphore (cf Partie I Chapitre I). Ainsi, les méthodes classiques de fonctionnalisation telles que l'alkylation de Friedel-Crafts,⁴³ la lithiation directe⁴⁴ sont difficilement applicables dans le cas du cycle phosphole.

Le groupe de Mathey et le groupe de Matano ont décrit indépendamment des méthodes efficaces par une séquence de shift [1,5] sur des cycles phospholes fonctionnalisés⁴⁵ et par la cyclisation des diynes difonctionnalisées préorganisées par le titane Ti(II).⁴⁶ Ce 2,5-phosphole permet la synthèse du phosphatripyrrane correspondant.

Ceci a permis à Matano et al. de synthétiser une phosphaporphyrines de type [P-S-N₂]-porphyrine par condensation à partir du phosphatripyrrane. Cette méthode a permis également la synthèse de composés {P-N₃}-porphyrines (Schéma III.17). La faible perturbation de l'électronique du cycle est attestée par la méthode d'oxydation au DDQ, méthode classique d'obtention des porphyrines. Le phosphore n'interagit que faiblement avec le système délocalisé à travers la liaison P-C exocyclique et il peut diriger sa paire libre vers l'intérieur de la cavité (en s'écartant légèrement du plan du macrocycle), comme les autres donneurs du macrocycle.^{47, 48}

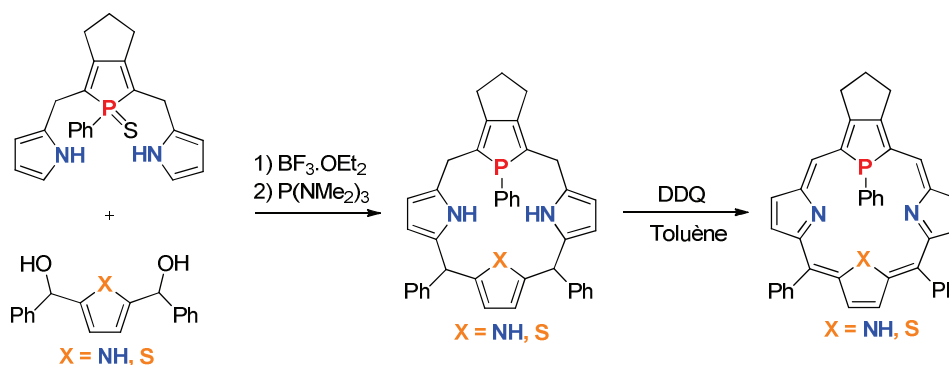


Schéma III.17. Synthèses de porphyrines réalisées par l'équipe de Matano.

Ces phosphaporphyrines ont été coordonnées avec différents centres tels que le Ni(0), le Pd(0) et le Pt(0) (Schéma III.18). La coordination à un métal du groupe 10 à l'état d'oxydation (0) réduit le macrocycle, ce qui provoque sa désaromatisation et mène au complexe M(II) correspondant (Schéma III.18). Cette réactivité montre des propriétés oxydo-réductrices très intéressantes pour ce type de système. Ces structures porphyriniques phosphorées ont des processus électrochimiques réversibles ou quasi réversibles, avec des potentiels de réduction et

⁴³ Alkylation possible en présence de substituants encombrant sur le groupement fixé sur le phosphore : Keglevich, G.; Chuluunbaatar, T.; Dajka, B.; Dobo, A.; Szollosy, A.; Toke, L. *J. Chem. Soc. Perkin 1* **2000**, 2895.

⁴⁴ a) La lithiation du phosphole sulfurée est réalisable : Deschamps, B.; Mathey, F. *Organometallics* **1992**, 11, 1411. b) synthèse du 2-lithiophosphole par échange halogène métal : Deschamps, B.; Mathey, F. *Bull. Soc. Chim. France* **1992**, 5, 486.

⁴⁵ a) Holand, S.; Jeanjean, M.; Mathey, F. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 98. b) Toullec, P.; Mathey, F. *Synlett* **2001**, 1977.

⁴⁶ Matano, Y.; Miyajima, T.; Nakabuchi, T.; Matsutani, Y.; Imahori, H. *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 5792.

⁴⁷ Nakabuchi, T.; Nakashima, M.; Fujishige, S.; Nakano, H.; Matano, Y.; Imahori, H. *J. Org. Chem.* **2010**, 75, 375.

⁴⁸ Résultats préliminaires: a) Matano, Y.; Nakabuchi, T.; Miyajima, T.; Imahori, H.; Nakano, H. *Org. Lett.* **2006**, 8, 5713. b) Matano, Y.; Nakashima, M.; Nakabuchi, T.; Imahori, H.; Fujishige, S.; Nakano, H. *Org. Lett.* **2008**, 10, 553.

d'oxydation grandement modifiés par rapport aux potentiels des [N₄]-porphyrines. En effet, la comparaison des valeurs de potentiel des [N₄]-porphyrines ($E_{\text{ox}} = +0.58$ V, $E_{\text{red}} = -1.73$ V (vs Fc/Fc⁺)) et des [P-N₂-X]-porphyrines ($E_{\text{ox}} = +0.38$ V, $E_{\text{red}} = -1.51$ V (vs Fc/Fc⁺)) met en évidence une plus grande réductibilité du composé phosphoré par rapport au composé entièrement azoté. Dans le cadre de l'étude des porphyrines, les différences des potentiels d'oxydation et de réduction reflètent la différence d'énergies entre les HOMO et LUMO. L'incorporation d'une unité phosphore dans le cycle porphyrinique permet de faire diminuer assez grandement la différence d'énergies des orbitales frontières.⁴⁹ Les mesures par voltamétrie cyclique et les calculs DFT montrent en effet que le gap HOMO-LUMO est significativement réduit dans le ligand libre phosphoré (2.59 eV) par rapport à la tétraphénylporphyrine (2.94 eV) et permet donc de faire varier la réactivité des porphyrines.⁵⁰

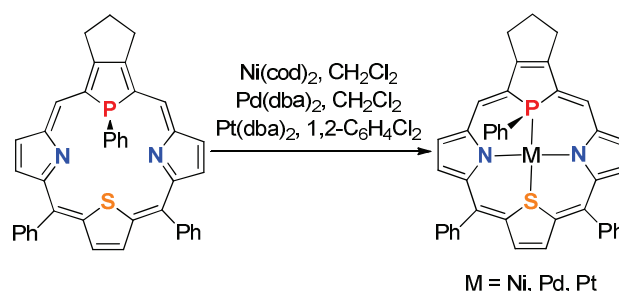


Schéma III.18. Coordination des macrocycles porphyrinoïques réalisés par l'équipe de Matano.

En 2007, Mathey et al. ont décrit un essai pour obtenir une monophosphaporphyrine par condensation d'un cycle phosphore 2,5 difonctionnelisé dont l'atome de phosphore a été protégé par une sulfuration avec un tripyrrane par catalyse acide. Cette approche a permis de synthétiser une carbaporphyrine phosphore « confuse » et non la phosphaporphyrine souhaitée avec 2 % de rendement (Schéma III.19).^{51,52}

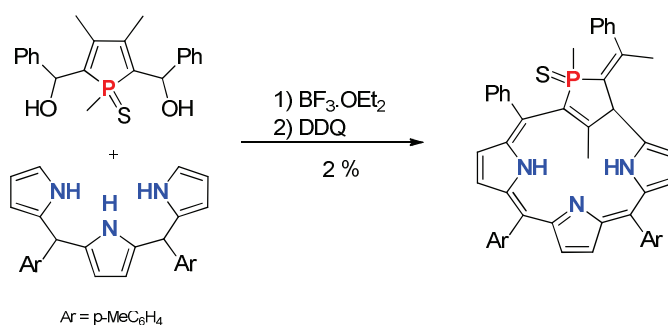


Schéma III.19. Synthèse de l'équipe de Mathey.

Les molécules de type porphyriniques possèdent une structure rigide, qui permet le développement d'une chimie d'oxydoréduction vaste avec par exemple la stabilisation de degrés

⁴⁹ Matano, Y. ; Nakachima, T. ; Imahori, H. ; Fujishige, S. ; Nakano, H. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 553.

⁵⁰ Matano, Y.; Nakabuchi, T.; Fujishige, S.; Nakano, H.; Imahori, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16446.

⁵¹ Duan, Z.; Clochard, M.; Donnadiou, B.; Mathey, F.; Tham, F. S. *Organometallics* **2007**, *26*, 3617.

⁵² Mathey et al. ont synthétisé divers macrocycles présentant des phosphores: a) Laporte, F.; Mercier, F.; Ricard, L.; Mathey, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3306. b) Deschamps, E.; Ricard, L.; Mathey, F. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1561. c) Mercier, F.; Laporte, F.; Ricard, L.; Mathey, F.; Schröder, M.; Regitz, M. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2364.

d'oxydation d'un métal chélaté peu classiques tels que par exemple Fe(IV), Fe(V), Ru(IV), Ru(VI), Pt(IV), Cu(I), Cu(III), Ag(II), Ag(III) et Au(III), grâce à un système extrêmement contraint géométriquement et électroniquement (Schéma III.20).^{2, 53}

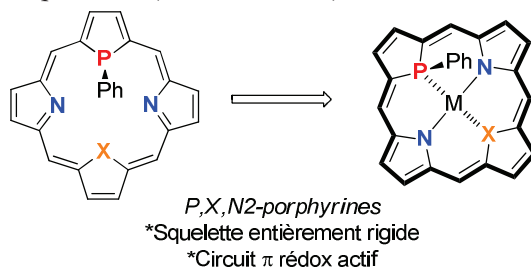
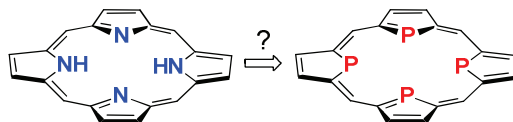


Schéma III.20. Résumé hétéroporphyrines.

4. Porphyrines tri- et tétra- phosphorées ?

Nous pouvons nous demander pour quelles raisons la littérature ne fait pas état, à notre connaissance, de macrocycles de type porphyrinique possédant trois ou quatre atomes de phosphores en remplacement des quatre atomes d'azote.



Tout d'abord, si l'on compare les longueurs de liaisons P-C et N-C, les liaisons simples P-C sont bien plus longues que les liaisons N-C (elles sont respectivement de l'ordre de 1.84 Å et 1.47 Å). De même, pour les liaisons doubles P=C et N=C, les liaisons P=C sont bien plus longues que les N=C (respectivement 1.66 Å et 1.27 Å).⁵⁴ Ainsi, en raisonnant de manière géométrique, la cavité porphyrinique avec quatre atomes de phosphore sera bien plus petite que pour les porphyrines azotées.

Or, si l'on regarde les cavités des porphyrines azotées, nous pouvons constater que cette cavité est déjà assez contrainte pour les porphyrines naturelles qui incorporent des métaux parfois hors du plan, ou bien dans le plan mais souvent avec des degrés d'oxydation élevés afin que le rayon métallique soit le plus faible.²

Ainsi, la capacité des tétraphosphaporphyrines à coordiner des métaux dans la cavité semble être compromise.

Par ailleurs, l'équipe de Delaere et Nguyen a calculé par calculs DFT les tailles des cavités possibles en absence de phosphore,⁵⁵ en présence d'un ou de deux phosphores (Schéma III.21).⁴²

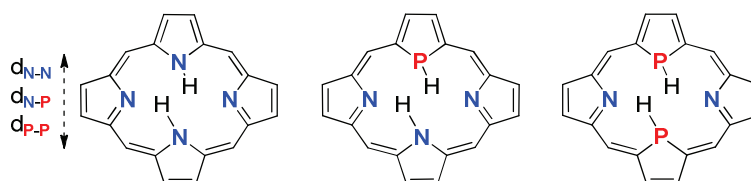


Schéma III.21. Calculs des distances intracavité des porphyrines phosphorées calculées.

⁵³ Matano, Y. ; Imahori, H. *Acc. Chem. Res.* **2009**, 42, 8, 1193.

⁵⁴ Margulés, L.; Demaison, J.; Sreeja, P. B.; Guillemin, J.-C. *J. Mol. Struct.* **2006**, 238, 234.

⁵⁵ Sur CCDC, il existe 363 exemples de porphyrines neutres non coordonnées présentant en moyenne $r(\text{N-N}) = 4.09(6)\text{\AA}$ et $r(\text{NH-NH}) = 4.14(6)\text{\AA}$.

Comme attendu, la taille de la cavité diminue nettement avec l'augmentation du nombre de phosphore au sein du macrocycle. En effet, la porphyrine tétraazotée possède une distance d_{N-N} de 4.23 Å tandis que pour la porphyrine monophosphorée la distance d_{N-P} n'est plus que de 3.475 Å et que la porphyrine diphosphorée possède une distance d_{P-P} de seulement 3.144 Å. Ainsi, la présence de quatre phosphores sur un système porphyrinique rigide entièrement conjugué semble extrêmement difficile à envisager afin d'obtenir des complexes.

Il faudrait donc introduire une certaine flexibilité dans la structure afin de pouvoir accommoder différents métaux à différents degrés d'oxydation. Cette flexibilité peut être apportée par l'utilisation de composés porphyrinogènes tels que les calixphyrines phosphorées ou bien les calixpyrroles phosphorés possédant différents ponts.

II. Les calixphyrines : analogue des porphyrines non entièrement délocalisées

1. Les $[N_4]$ -calixphyrines : propriétés générales et coordination

Les calixphyrines sont des analogues des porphyrines contenant plusieurs unités pyrroles reliées par des carbones méso hybridés sp^2 ou sp^3 . Ce sont donc des molécules dont la conjugaison est partiellement interrompue par des atomes de carbone sp^3 (conjugaison en trait plein sur la Schéma III.22).⁵⁶

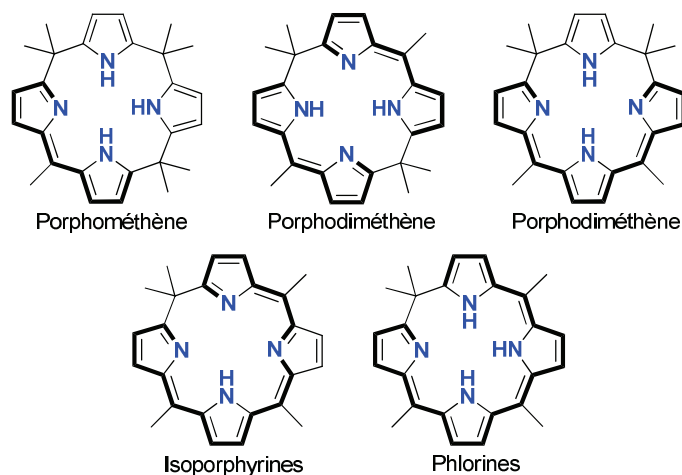


Schéma III.22. Nomenclature des calixphyrines.

La synthèse et l'isolement des calix- $[N_4]$ -phyrines s'est avérée être plus délicate que pour les porphyrines, puisque ce sont des composés présentant une instabilité électronique. En effet, ces composés sont très sensibles à l'oxydation, s'oxydent facilement en la porphyrine correspondante. Différentes stratégies de synthèses ont été utilisées comme par exemple, la méthode de condensation de MacDonald en présence de sels de Zn(II) afin de former des

⁵⁶ Exemples: a) Sessler, J. L.; Zimmerman, R. S.; Bucher, C.; Kral, V.; Andrioletti, B. *Pure Appl. Chem.* **2001**, 73, 1041.
b) Senge, M. O. *Acc. Chem. Res.* **2005**, 38, 733.

isoporphyrines en évitant toute oxydation en porphyrine⁵⁷ ; des réductions électrochimiques et chimiques ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) des porphyrines pour former des phlorines⁵⁸ ; des stratégies fondées sur des condensations par catalyse acide des oligo-calix-[N₄]-pyrroles avec l'acétone,⁵⁹ ou bien fondées sur des condensations d'aldéhydes très encombrés stériquement avec un pyrrole^{60, 59c} suivies d'une oxydation contrôlée afin de former des porphodiméthènes et porphométhène (Schéma III.22).

La synthèse de composés tels que les dioxoporphodiméthènes et les tétraoxoporphirinogènes permet d'éviter les problèmes d'oxydation non contrôlée en porphyrines tout en conservant un squelette en partie ou totalement conjugué. Après réduction contrôlée des ponts cétones avec LiAlH_4 ⁶¹ ou l'amalgame de sodium dans le méthanol⁶², les porphyrines et les composés partiellement réduits correspondants peuvent être obtenus (Schéma III.23).

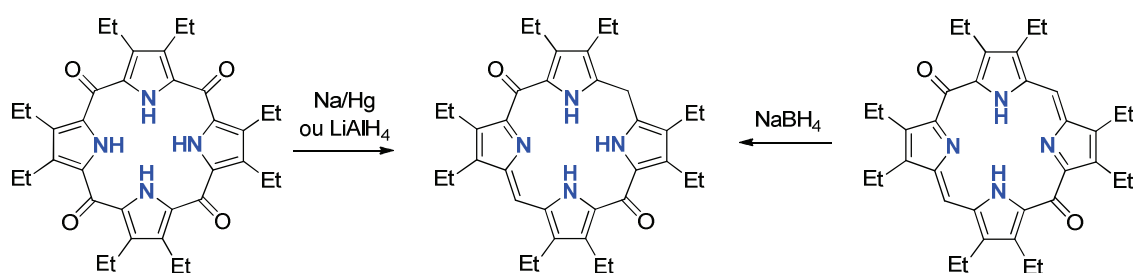


Schéma III.23. Réduction des di et tétraoxoporphirinogènes.

La rupture de la conjugaison permet l'introduction d'une certaine flexibilité du squelette macrocyclique. L'association d'une structure partiellement rigide et flexible peut amener à des propriétés intéressantes de reconnaissance anionique et cationique. A notre connaissance très peu d'études d'applications ont été menées sur ces structures calix-[N₄]-phyrines.

2. Les hétéro-calixphyrines : propriétés générales et coordination

Matano et al. ont synthétisés des composés calix-[P-N₂-S/O/N]-phyrines (Schéma III.24),^{66, 65, 63} puis les ont coordonnés au rhodium,⁶⁵ au palladium,⁶⁶ au zinc⁶⁴ et à l'or⁶⁵. Grâce à la présence de carbone méso sp^2 et sp^3 , les calixphyrines présentent un compromis raisonnable entre rigidité et flexibilité qui peut être mis à profit dans la conception de catalyseurs.

⁵⁷ a) Barkigia, K. M. ; Renner, M. W. ; Xie, H. ; Smith, K. M. ; Fajer, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7894. b) Xie, H.; Smith, K. M. *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 1197.

⁵⁸ Ruppert, R.; Jeandon, C.; Sganbati, A. ; Callot, H. J. *Chem. Commun.* **1999**, 2123.

⁵⁹ a) Král, V.; Sessler, J. L.; Zimmerman, R. S.; Seidel, D.; Lynch, V.; Andrioletti, B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1055. b) Bucher, C.; Zimmerman, R. S.; Lynch, V.; Král, V.; Sessler, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2099. c) Bucher, C.; Seidel, D.; Lynch, V.; Král, V.; Sessler, J. L. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3103.

⁶⁰ a) Senge, M. O.; Runge, S.; Speck, M.; Ruhlandt-Serge, K. *Tetrahedron* **2000**, *56*, 8927. b) Dolensky, B.; Kroulik, J.; Král, V.; Sessler, J. L.; Dvorakova, H.; Bour, P.; Bernatková, M.; Bucher, C.; Lynch, V. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13714.

⁶¹ a) Inhoffen, H. H.; Fuhrhop, J. H.; Vonderha.F *Annalen Der Chemie-Justus Liebig* **1966**, *700*, 92. b) Fuhrhop, J. H.; Baumgartner, E.; Bauer, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5854-5861.

⁶² a) Fischer, H.; Treibs, A. *Liebigs Annalen Der Chemie* **1927**, *457*, 209. b) Fuhrhop, J. H. *J. Chem. Soc. D-Chem. Commun.* **1970**, 781.

⁶³ Matano, Y.; Miyajima, T.; Ochi, N.; Nakao, Y.; Sakaki, S.; Imahori, H. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 5139.

⁶⁴ Matano, Y.; Fujita, M.; Miyajima, T.; Imahori, H. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2010**, *185*, 1098.

⁶⁵ Matano, Y.; Miyajima, T.; Ochi, N.; Nakabuchi, T.; Shiro, M.; Nakao, Y.; Sakaki, S.; Imahori, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 990.

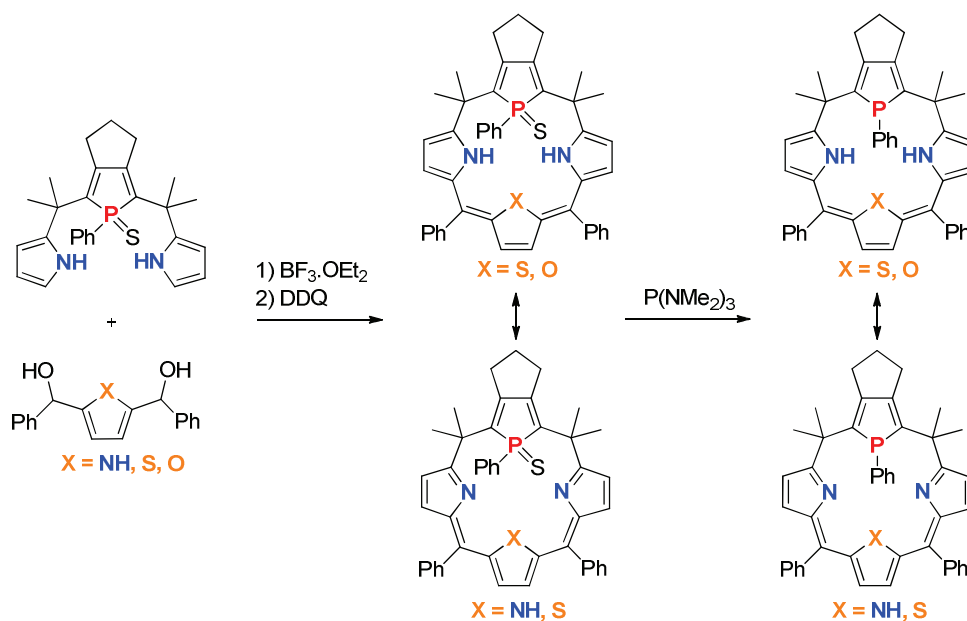


Schéma III.24. Synthèse de calixphyrines réalisées par l'équipe de Matano.

Ils ont alors réussi à coupler un bromoarène avec l'acrylate de butyle par la réaction de Heck à haute température en utilisant le complexe de palladium (Schéma III.25).⁶⁶ Par des calculs DFT, ils ont mis en évidence une plus grande réactivité lors de l'addition oxydante pour le complexe de [Pd-calixphyrine] contenant des donneurs plus mous (une unité phosphole et thiophène) que pour son analogue en version porphyrine ou encore que pour le complexe de $[\text{N}_4]$ -porphyrine. Ceci semble s'expliquer par la présence concomitante d'unités phosphorée et soufrée ainsi que d'une certaine flexibilité (due aux carbones sp^3).⁶⁷

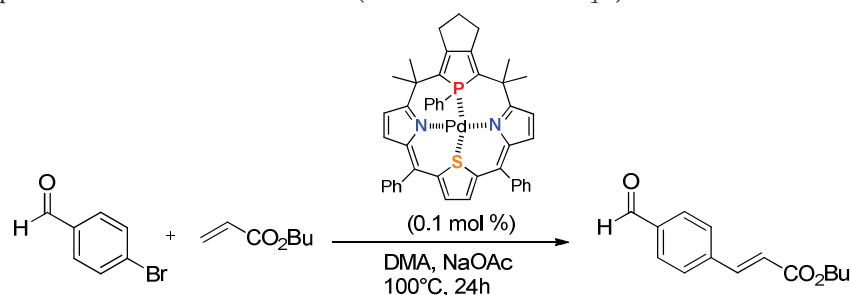


Schéma III.25. Catalyse réalisée par l'équipe de Matano.

Par conséquent, dans les calixphyrines synthétisées par Matano, l'unité phosphole permet de moduler la conformation du macrocycle et permet ainsi d'adapter la géométrie du macrocycle au métal afin d'obtenir un environnement de coordination convenable. La structure hemilabile de ces macrocycles permettrait aussi d'améliorer la conception de nouveaux systèmes catalytiques tout en conservant une activité rédox grâce à la conjugaison partielle du macrocycle (Schéma III.26).⁵³

⁶⁶ Matano, Y. ; Miyajima, T. ; nakabuchi, T. ; Imahori, H. ; Ochi, N. ; Sakaki, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11760.

⁶⁷ Ochi, N. ; Nakao, Y. ; Sato, H. ; Matano, Y. ; Imahori, H. ; Sakaki, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10955.

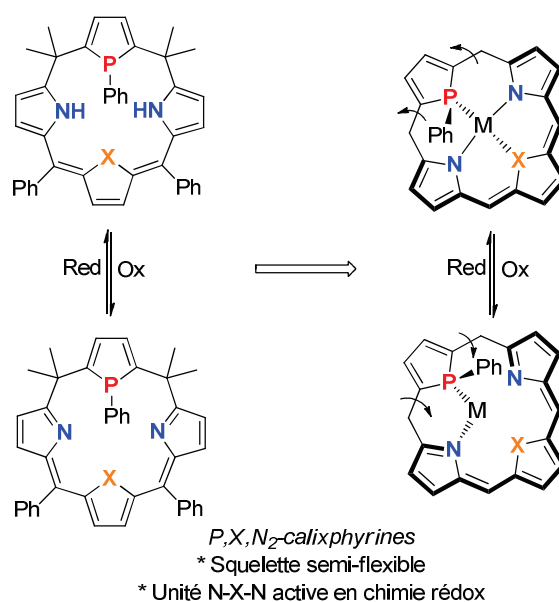


Schéma III.26. Résumé des propriétés des calixphyrines.

III. Les calix-[4]pyrroles : analogues non délocalisés des porphyrines

1. Les calix-[4]pyrroles : propriétés générales et coordination

Les calix-[4]pyrroles^{68, 69} sont les analogues des calix[4]arènes en version pyrrole. Ce sont des molécules apparentées aux porphyrines dans lesquelles tous les atomes de carbone méso sont hybridés sp^3 . La non délocalisation des électrons sur le cycle permet d'obtenir une grande flexibilité conformationnelle de la cavité.

Les calix-[4]pyrroles ont été synthétisés pour la première fois en 1886 par Baeyer via la condensation d'un pyrrole et d'une cétone par catalyse acide (Schéma III.27).⁶⁸ Les groupes alkyles présents sur les ponts permettent d'exclure son oxydation en la porphyrine correspondante ou bien d'autres produits conjugués.

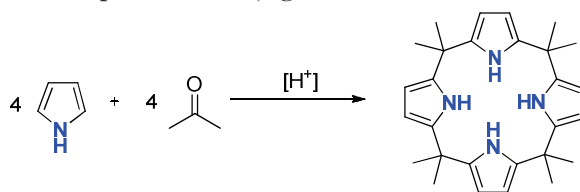


Schéma III.27. Première synthèse de calixpyrroles par Baeyer.

⁶⁸ Baeyer, A. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1886**, 19, 2184.

⁶⁹ Revues: a) Gale, P. A.; Sessler, J. L.; Kral, V. *Chem. Commun.* **1998**, 1. b) Floriani, C.; Floriani-Moro, R. In *The Porphyrin Handbook*; Kadish, K. M.; Smith, K. M.; Guilard, R., Eds.; Academic Press: San Diego, CA, **2000**; Vol. 3, pp 385–403. c) Sessler, J. L.; Gale, P. A. In *The Porphyrin Handbook*; Kadish, K. M.; Smith, K. M.; Guilard, R., Eds.; Academic Press: San Diego, CA, **2000**; Vol 6, pp 257–278. d) Gale, P. A.; Anzenbacher, P., Jr.; Sessler, J. L. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 222, 57.

Sessler et al. ont découvert en 1996 que ces molécules coordinent des espèces anioniques⁷⁰ et neutres⁷¹ en utilisant les groupement NH des pyrroles comme des donneurs de liaisons hydrogènes.⁷² Ces espèces peuvent ainsi jouer le rôle d'agent séparateur d'anions en milieu aqueux par leur sélectivité.

Floriani et al. ont étudié la chimie de coordination des calix-[4]pyrroles tétraanioniques, entièrement déprotonés.⁷³ Ce composé tétraanionique est obtenu par déprotonation par du lithium, du sodium ou bien du potassium.⁷⁴ En présence de métaux de transition,⁷⁵ dans la plupart des cas, le métal est lié aux quatre atomes d'azote du squelette via des liaisons σ . Cependant, dans le cas de quelques métaux de transitions précoces à des degrés d'oxydation élevés, des complexes peuvent se former avec des centres métalliques coordonnés par des modes σ et π . Par exemple, dans le cas du zirconium⁷⁶ et du néodyme⁷⁷, deux unités pyrroles sont coordonnées de façon η^5 au métal, tandis que les deux autres unités possèdent une interaction η^1 (Schéma III.28). Ces complexes étaient proposés en tant que transporteur d'espèces ioniques dans des phases organiques non polaires.⁷⁵

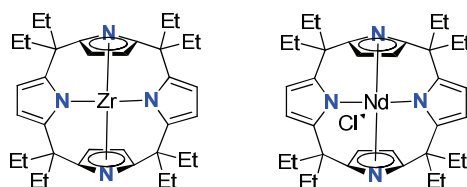


Schéma III.28. Calixpyrroles tétraanioniques réalisés par l'équipe de Floriani.

⁷⁰ Exemples: a) Gale, P. A.; Sessler, J. L.; Kral, V.; Lynch, V. J. *Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5140. b) Miyaji, H.; Anzenbacher, P., Jr.; Sessler, J. L.; Bleasdale, E. R.; Gale, P. A. *Chem. Commun.* **1999**, 1723. c) Anzenbacher, P., Jr.; Jursikova, K.; Sessler, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9350. d) Anzenbacher, P., Jr.; Try, A. C.; Miyaji, H.; Jursikova, K.; Lynch, V. M.; Marquez, M.; Sessler, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10268. e) Woods, C. J.; Camiolo, S.; Light, M. E.; Coles, S. J.; Hursthouse, M. B.; King, M. A.; Gale, P. A.; Essex, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8644. f) Lee, C.-H.; Na, H.-K.; Yoon, D.-W.; Won, D.-H.; Cho, W.-S.; Lynch, V. M.; Shevchuk, S. V.; Sessler, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7301. g) Nishiyabu, R.; Anzenbacher, P., Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8270. h) Miyaji, H.; Kim, H.-K.; Sim, E.-K.; Lee, C.-K.; Cho, W.-S.; Sessler, J. L.; Lee, C.-H. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12510.

⁷¹ Allen, W. E.; Gale, P. A.; Brown, C. T.; Lynch, V. M.; Sessler, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12471.

⁷² Gale, P. A.; Sessler, J. L.; Allen, W. E.; Tvermoes, N. A.; Lynch, V. *Chem Commun.* **1997**, 665.

⁷³ Exemples: a) Jacoby, D.; Floriani, C.; Chiesi-Villa, A.; Rizzoli, C. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 220. b) Jacoby, D.; Floriani, C.; Chiesi-Villa, A.; Rizzoli, C. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 790. c) Jubb, J.; Floriani, C.; Chiesi-Villa, A.; Rizzoli, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6571. d) Jacoby, D.; Floriani, C.; Chiesi-Villa, A.; Rizzoli, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7025. e) Kretz, C. M.; Gallo, E.; Solari, E.; Floriani, C.; Chiesi-Villa, A.; Rizzoli, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10775. f) Piarulli, U.; Solari, E.; Floriani, C.; Chiesi-Villa, A.; Rizzoli, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3634. g) Floriani, C.; Solari, E.; Solari, G.; Chiesi-Villa, A.; Rizzoli, C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 2245. h) Bonomo, L.; Solari, E.; Floriani, C.; Chiesi-Villa, A.; Rizzoli, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12972. i) Bonomo, L.; Dandin, O.; Solari, E.; Floriani, C.; Scopelliti, R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 913. j) Bonomo, L.; Solari, E.; Latronico, M.; Scopelliti, R.; Floriani, C. *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2040.

⁷⁴ a) De Angelis, S.; Solari, E.; Floriani, C.; Chiesi-Villa, A.; Rizzoli, C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 2467. b) Bonomo, L.; Solari, E.; Scopelliti, R.; Floriani, C. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 1322. c) Bonomo, L.; Dandin, O.; Solari, E.; Scopelliti, R.; Floriani, C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 914.

⁷⁵ Floriani, C.; Floriani-Mor, R. *The Porphyrines Handbook*, ed. K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guillard, Academic Press, San Diego, CA, **2000**, vol 3, pp 385-420.

⁷⁶ Jacoby, D.; Floriani, C.; Chiesi-Villa, A.; Rizzoli, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3595.

⁷⁷ Isoz, S.; Floriani, C.; Schenk, K.; Chiesi-Villa, A.; Rizzoli, C. *Organometallics*, **1996**, *15*, 337.

Lorsque le cœur central du calix-[4]pyrrole est coordonné à un métal de transition, un second métal cation peut interagir avec une unité pyrrolyl via une coordination π , amenant à la formation d'espèces sandwich bimoléculaires (Schéma III.29).⁷⁸

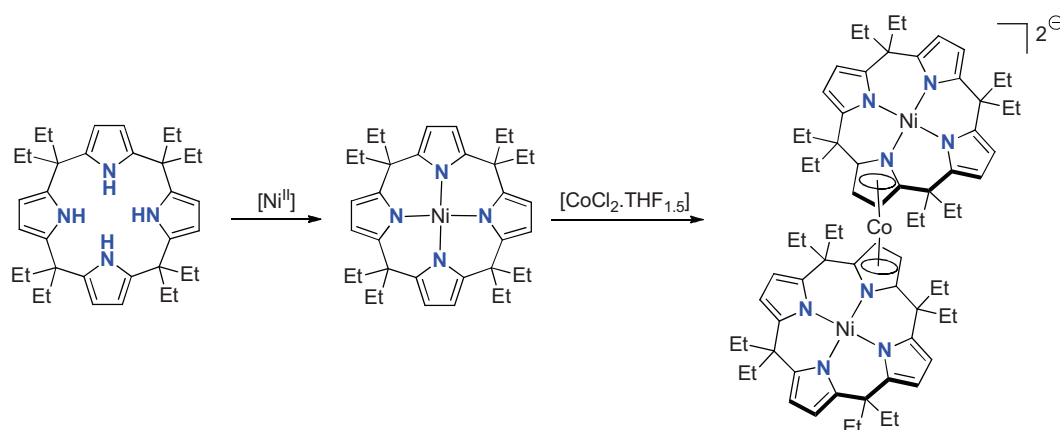


Schéma III.29. Coordination de calixpyrroles tétraanioniques réalisés par l'équipe de Floriani.

Sessler et al. ont exploré la synthèse de composés multimétalloènes fondés sur le squelette du meso-octaméthylcalix-[4]pyrrole. Cette approche repose sur la coordination directe du fragment $[RuCp^*]$ à la surface π du ligand calix-[4]pyrrole libre. Puis le composé tétramétalloène obtenu est alors coordonné par un atome de cuivre au centre de la cavité (Schéma III.30). Ces complexes présentent un grand intérêt puisqu'ils peuvent subir des oxydations à quatre électrons réversibles, une oxydation par unité ruthénocène, ce qui a été confirmé par électrochimie et RPE. Ces complexes sont donc potentiellement intéressants puisque ce sont des complexes faciles à synthétiser pouvant être considérés comme un réservoir à électrons. De plus, ce composé subit une réduction réversible à un électron, réduction attribuée à la réduction de Cu(II) en Cu(I) du centre métallique de la cavité.⁷⁹

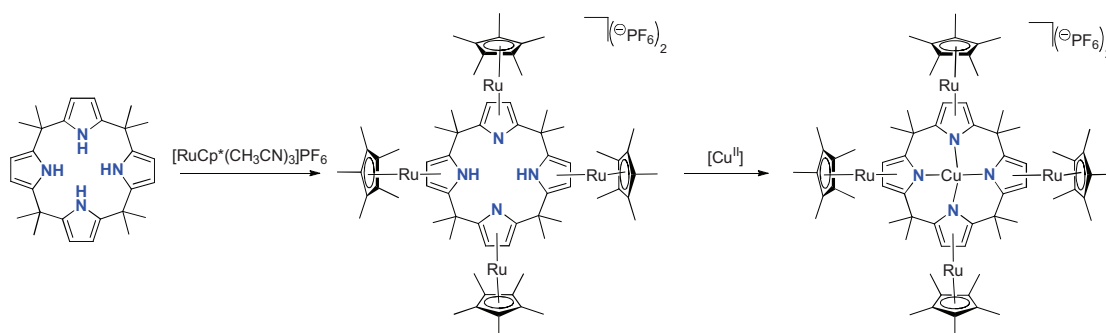


Schéma III.30. Coordination de calixpyrroles réalisés par l'équipe de Sessler.

⁷⁸ Bonomo, L.; Solari, E.; Latronico, M.; Scopelliti, R.; Floriani, C. *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2040.

⁷⁹ Cuesta, L.; Gross, D.; Lynch, V. M.; Ou, Z.; Kajonkijya, W.; Ohkubo, K.; Fukuzumi, S.; Kadish, K. M.; Sessler, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11696.

2. Les hétéro-calixpyrroles : propriétés générales et coordination

De même que pour les porphyrines et les calixphyrines, les études se sont tournées vers la synthèse de nouveaux analogues hétéroatomiques des calix[4]pyrroles présentant des unités arènes telles que le furane,⁸⁰ le thiophène,^{80c-f} la pyridine,^{81, 82} ou encore le benzène⁸² afin de modifier les propriétés de coordination du squelette calix[4]pyrrole (Schéma III.31).

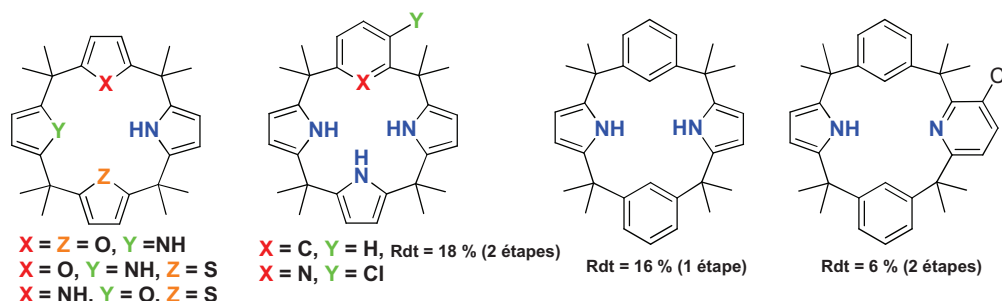


Schéma III.31. Hétérocalixpyrroles synthétisés.

Les équipes de Sessler et de Lee ont synthétisé ces composés. Les composés hétéro-calixpyrroles (Schéma III.31) ont montré une affinité plus faible pour les anions (halogénures, dihydrogène, phosphate, carboxylates) que le composé parent calix[4]pyrrole. Ceci peut s'expliquer par un nombre plus faible de sous-unités donneurs de liaisons hydrogène tels que les pyrroles dans les structures hétéroatomiques.

Matano et al. ont de même synthétisé des analogues des calix[4]pyrroles phosphorés du type calix-[1]phosphole-[2]pyrrole-[1]thiophène et calix-[1]phosphole-[2]pyrrole-[1]furane (Schéma III.32).⁸³ Ces ligands agissent comme des ligands phosphines monodentes.⁸³

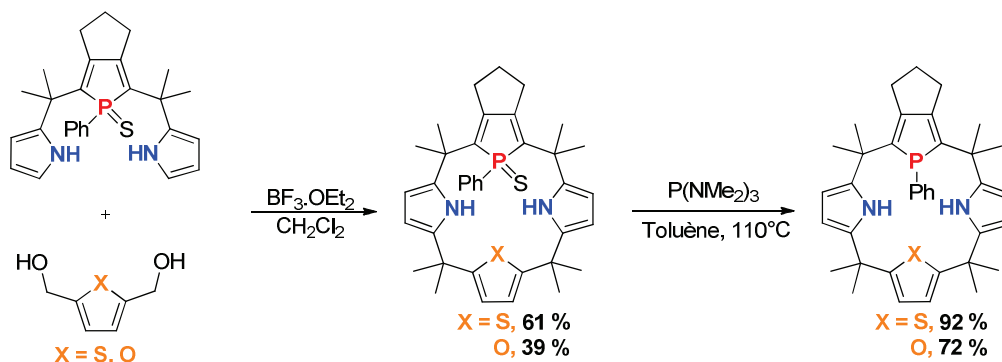


Schéma III.32. Synthèse d'hétérocalixpyrroles réalisées par l'équipe de Matano.

⁸⁰ a) Arumugam, N.; Jang, Y.-S.; Lee, C.-H. *Org. Lett.* **2000**, 2, 3115. b) Cafeo, G.; Kohnke, F. H.; La Torre, G. L.; Parisi, M. F.; Nascone, R. P.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 3148. c) Nagarajan, A.; Ka, J.-W.; Lee, C.-H. *Tetrahedron* **2001**, 57, 7323. d) Lee, E.-C.; Park, Y.-K.; Kim, J.-H.; Hwang, H.; Kim, Y.-R.; Lee, C.-H. *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 9493. e) Song, M.-Y.; Na, H.-K.; Kim, E.-Y.; Lee, S.-J.; Kim, K.-I.; Baek, E.-M.; Kim, H.-S.; An, D. K.; Lee, C.-H. *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 299. f) Sessler, J. L.; An, D.; Cho, W.-S.; Lynch, V.; Yoon, D.-W.; Hong, S.-J.; Lee, C.-H. *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 1511.

⁸¹ a) Jacoby, D.; Isoz, S.; Floriani, C.; Chiesi-Villa, A.; Rizzoli, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 2793. b) Kral, V.; Gale, P. A.; Anzenbacher, P., Jr.; Jursikova, K.; Lynch, V.; Sessler, J. L. *Chem. Commun.* **1998**, 9.

⁸² Sessler, J. L.; Cho, W.-S.; Lynch, V.; Kral, V. *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 1134.

⁸³ Nakabuchi, T.; Matano, Y.; Imahori, H. *Organometallics* **2008**, 27, 3142.

La chimie de coordination des calix-[1]phosphole-[2]pyrrole-[1]thiophène a de même été étudiée avec les complexations de la monophosphine au platine, palladium et à l'or (Schéma III.33).⁸³

Ainsi, dans le cas des calix-[1]phosphole-[2]pyrroles-[1]thiophène de l'équipe de Matano, l'atome de phosphore incorporé au squelette flexible du macrocycle coordine le métal de manière extraannulaire dans différentes conformations assez proches de la cavité tout en ne déprotonant pas les fonctions pyrroliques NH présentes dans ces macrocycles. Cette grande flexibilité va de plus permettre l'adaptation de différents métaux de différentes tailles au sein de la cavité par rotation et adaptation de la structure au métal et à son degré d'oxydation.

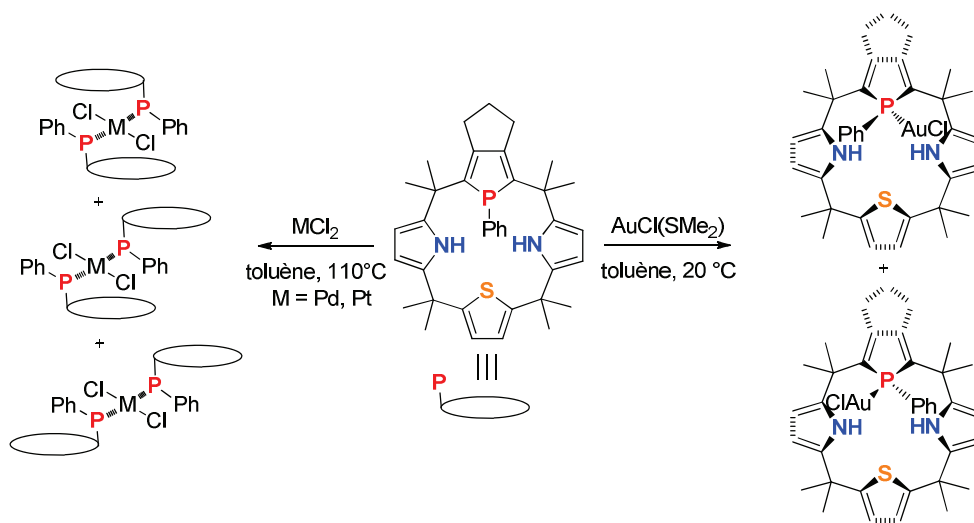


Schéma III.33. Coordinations d'hétérocalixpyrroles réalisées par l'équipe de Matano.

Récemment, l'équipe de Mathey a synthétisé des analogues hétérocalixpyrrole, les calix-[1]phosphaferrocène-[2]pyrrole-[1]thiophène et les calix-[2]phosphaferrocène-[2]pyrrole semblables aux composés de Matano selon une synthèse proche en remplaçant une unité phosphole et une unité thiophène par une unité phosphamétallocène (Schéma III.34).⁸⁴ Le composé calix-[1]phosphaferrocène-[2]pyrrole-[1]thiophène se coordine à l'iridium de manière également monodentate par le phosphore du phosphamétallocène.⁸⁴

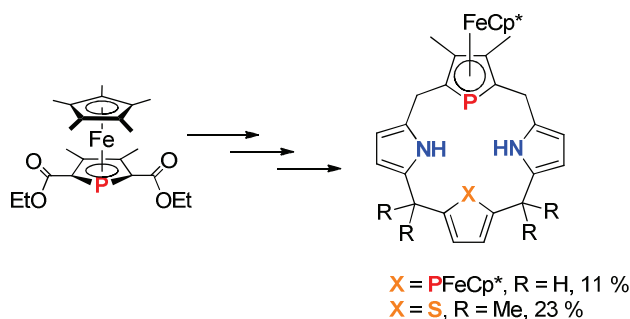


Schéma III.34. Synthèses d'hétérocalixpyrroles réalisées par l'équipe de Mathey.

⁸⁴ Tian, R. ; Mathey, F. *Organometallics*, **2011**, 30, 3472.

Le Floch et al. ont réussi la synthèse de macrocycles tétraphosphorés à donneurs phosphores sp^2 , multi-phosphinines reliées non pas par un pont méthylène mais par des ponts silicium^{85,86} (Schéma III.35). Le potentiel de ces ligands en chimie de coordination est confirmé par l'étude de leur réduction, ainsi que par celle de ligands libres plus simples comportant deux⁸⁷ unités phosphinines. Par exemple, le macrocycle tétraphosphinine (Schéma III.35) permet de stabiliser une réduction monoélectronique quand il est coordonné à l'or (I)⁸⁹ et des réductions mono- et di-électronique coordonné au rhodium (I).⁹⁰ Le pont silicium autorise la délocalisation électronique entre plusieurs phosphinines par hyperconjugaison, mais est *a priori* fragile vis-à-vis de la protodésilylation.

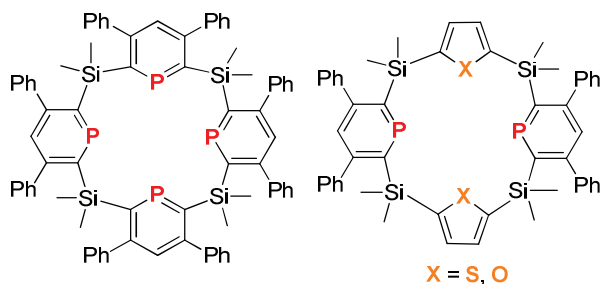


Schéma III.35. Macrocycles multiphosphinine réalisés par l'équipe de Le Floch.

⁸⁵ Avarvari, N.; Mezaillles, N.; Ricard, L.; Le Floch, P.; Mathey, F. *Science* **1998**, 280, 1587.

⁸⁶ Avarvari, N.; Maigrot, N.; Ricard, L.; Mathey, F.; Le Floch, P. *Chem. Eur.J.* **1999**, 5, 2109.

⁸⁷ a) Le Floch, P.; Carmichael, D.; Ricard, L.; Mathey, F.; Jutand, A.; Amatore, C. *Organometallics* **1992**, 11, 2475. b) Choua, S.; Sidorenkova, H.; Berclaz, T.; Geoffroy, M.; Rosa, P.; Mezaillles, N.; Ricard, L.; Mathey, F.; Le Floch, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 12227. c) Rosa, P.; Mezaillles, N.; Ricard, L.; Mathey, F.; Le Floch, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 1823. d) Mezaillles, N.; Rosa, P.; Ricard, L.; Mathey, F.; Le Floch, P. *Organometallics* **2000**, 19, 2941.

⁸⁸ Plus généralement, les dérivés du phosphore sp^2 délocalisés peuvent souvent être réduits en radicaux-anions : par exemple les phosphaalcalènes-aryle (Jouaiti, A.; Albadri, A.; Geoffroy, M.; Bernardinelli, G. *J. Organomet. Chem.* **1997**, 529, 143.), les phosphafulvènes (Albadri, A.; Chentit, M.; Geoffroy, M.; Jouaiti, A. *J. Chem. Soc.-Faraday Trans.* **1997**, 93, 3631.), ou les phosphallènes (Sidorenkova, H.; Chentit, M.; Jouaiti, A.; Terron, G.; Geoffroy, M.; Ellinger, Y. *J. Chem. Soc.-Perkin Trans. 2* **1998**, 71.).

⁸⁹ Mézaillles, N.; Avarvari, N.; Maigrot, N.; Ricard, L.; Mathey, F.; Le Floch, P.; Cataldo, L.; Berclaz, T.; Geoffroy, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3194.

⁹⁰ Cataldo, L.; Choua, S.; Berclaz, T.; Geoffroy, M.; Mezaillles, N.; Avarvari, N.; Mathey, F.; Le Floch, P. *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106, 3017.

Conclusion

La faiblesse des ligands flexibles non conjugués en chimie de coordination provient justement de sa principale propriété, sa flexibilité. Si les macrocycles sont trop flexibles alors les métaux ont plutôt une tendance à se placer à l'extérieur de la cavité comme les complexes précédents synthétisés par Matano.

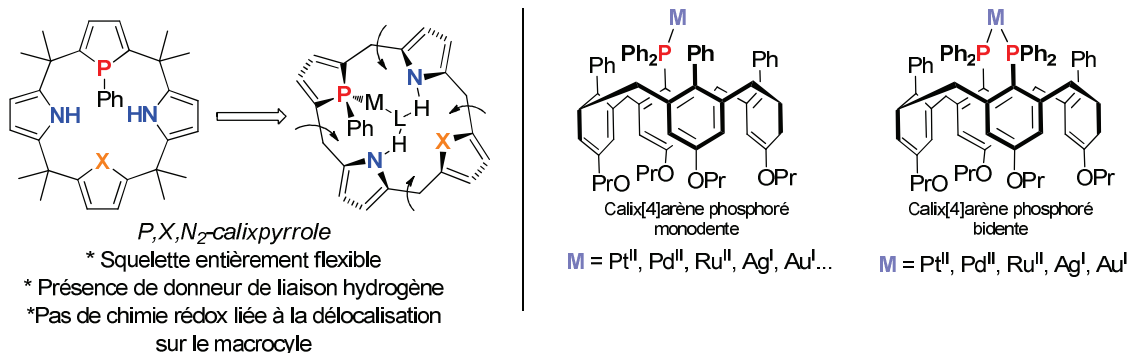


Schéma III.36. Hétérocalixpyrroles, Calix[4]arènes et Coordination.

Afin de contraindre le métal à s'intégrer dans une cavité, il serait nécessaire d'imposer par exemple une géométrie des donneurs potentiels adéquate. C'est le raisonnement qu'ont utilisé Matt et al. afin de synthétiser des chélates macrocycliques à base de calixarènes. Afin de résoudre le problème de l'orientation des groupements phosphines, le groupe de Matt^{91,92} a synthétisé un calix[4]arène fonctionnalisé par deux phosphines de sorte à créer des ligands bidentes présentant une architecture macrocyclique. Ces ligands bidentes ont été coordonnés à des métaux tels que Pt(II), Pd(II), Ru(II), Ag(I), Au(I)... Au sein de ces complexes, le métal est inséré dans la cavité puisque la chélation du métal est *trans* P-M-P (Schéma III.36).⁹³ La présence de deux unités phospholes en *trans* permet de favoriser la chélation au centre de la cavité.

Par ailleurs, l'utilisation de composés calixporphyrinogènes permettrait contrairement à ce qui est envisageable pour les calixarènes de pouvoir moduler la taille, la forme, les propriétés de coordination en changeant les unités hétérocycliques introduites. De plus, il serait intéressant d'introduire une certaine conjugaison entre les unités hétérocycliques combinée à la présence de phosphores en *trans* afin de créer des macrocycles pouvant posséder des propriétés redox et de coordination intéressantes.

⁹¹ Wieser, C. ; Dielman, C. B. ; Matt, D. *Coord. Chem. Rev.* **1997**, 165, 93.

⁹² a) Vézina, M.; Gagnon, J.; Villeneuve, K.; Drouin, M.; Harvey, P. D. *Chem. Commun.* **2000**, 1073. b) Vézina, M.; Gagnon, J.; Villeneuve, K.; Drouin, M.; Harvey, P. D. *Organometallics* **2001**, 20, 273.

⁹³ Wieser-Jeunesse, C.; Matt, D.; De Cian, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2861.

IV. Notre travail : objectifs, intérêts, rétrosynthèse

1. Objectifs et intérêts

Au laboratoire, nous avons alors choisi de tenter la synthèse de composés hétéromacrocycliques au moins diphosphorés flexibles du type calix-porphyrinogène conjugué. Ces molécules pouvant posséder des propriétés de ligand électroactif incorporant deux ou trois unités phosphorées et une ou deux unités hétérocycliques différentes (Schéma III.37).

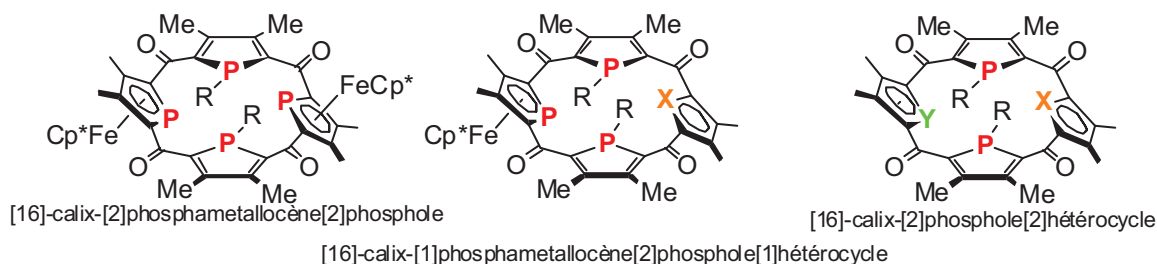


Schéma III.37. Différents calixphosphamétallocycle tétra-, tri-, di-phosphoré.

Dans le cadre de l'objectif de ce manuscrit, à savoir la synthèse des ligands phosphorés bidentes à grand angle de morsure présentant un squelette porphyrinogène, nous avons décidé de réaliser les analogues alkylés sur le phosphore des phospholures afin de former des unités phospholes, pouvant facilement se coordonner aux métaux (cf. Partie III Chapitre IV).

De tels cycles jusqu'ici inconnus auraient l'intérêt d'être composés d'atomes donneurs de différentes catégories et de ponts sp^2 flexibles, de comporter des phosphores inscrits dans des cycles à 5 chaînons aromatiques et d'être grossièrement de la même taille (16 chaînons) qu'une porphyrine.

Les liaisons autour du phosphore sont cependant plus longues et forment un angle intracyclique plus petit que dans le cas de l'azote, ce qui devrait probablement diminuer la taille de la cavité (cf. partie au dessus). A plus long terme, de tels macrocycles seraient d'ailleurs des précurseurs idéaux pour la préparation de di-, tri- ou tetra-phosphaporphyrines, *via* des modifications rédox (cf. Partie III Chapitre III).

Afin de synthétiser un ligand adapté, nous avons choisi d'introduire une flexibilité dans la structure géométrique du ligand en utilisant non pas des ponts méthylènes mais plutôt des ponts cétones ce qui nous permet d'introduire une certaine conjugaison entre les cycles ainsi que la possibilité d'élaboration ultérieure.

En ce qui concerne les espèces phosphorées introduites dans le macrocycle, nous nous sommes alors tournés vers les phospholes et les phosphamétalloènes ($M=Ru$ et $M=Fe$). L'introduction du groupement alkyle de l'unité phosphole en fin de synthèse pourrait permettre d'avoir une certaine flexibilité synthétique. Par ailleurs, l'incorporation d'unités telles que les phosphamétalloènes, unités faiblement σ -donneurs et π -acceptrices, peut être intéressante afin d'élaborer des ligands macrocycliques pouvant jouer un rôle en chimie d'oxydoréduction. Ces briques élémentaires phosphorées permettent donc d'envisager la synthèse de tels macrocycles à

base de phosphores sp^2 et sp^3 , tout en permettant une chimie rédox intéressante liée à la conjugaison entre les unités par les ponts carbonyles et à l'unité phosphamétallocène.

2. Analyse rétrosynthétique utilisée pour la synthèse de calix-[2]phosphole-[2]hétérocycle

L'approche que nous avons utilisée est fondée sur les propriétés de migration des acyles sur les phospholes. Cette approche a été validée récemment au laboratoire par l'obtention de deux exemples de macrocycles (cf ci-dessous).¹ Elle permet de coupler directement un composé *bis*(phospholure) **III-5** avec un di(chlorure d'acyle) **III-6**. Un réarrangement sigmatropique d'un macrocycle intermédiaire à 14 chaînons **III-7** suivi d'une double shift [1,5]-désilylation permet l'obtention d'une structure *bis*(phosphamétallocène)-*bis*(phospholure) **III-8**. On propose que cet intermédiaire, bien que stabilisé par les groupements cétones, devrait réagir sur des électrophiles classiques tels que les iodures d'alkyle.⁹⁴ Après alkylation, **III-8** devrait fournir les ligands bisphosphines souhaités **III-9**. En modifiant le groupement fermant le macrocycle **III-6** et le groupement **III-3**, on devrait aussi pouvoir varier les hétéroatomes présents dans le macrocycle (azote, carbone, soufre, phosphore) (Schéma III.38).

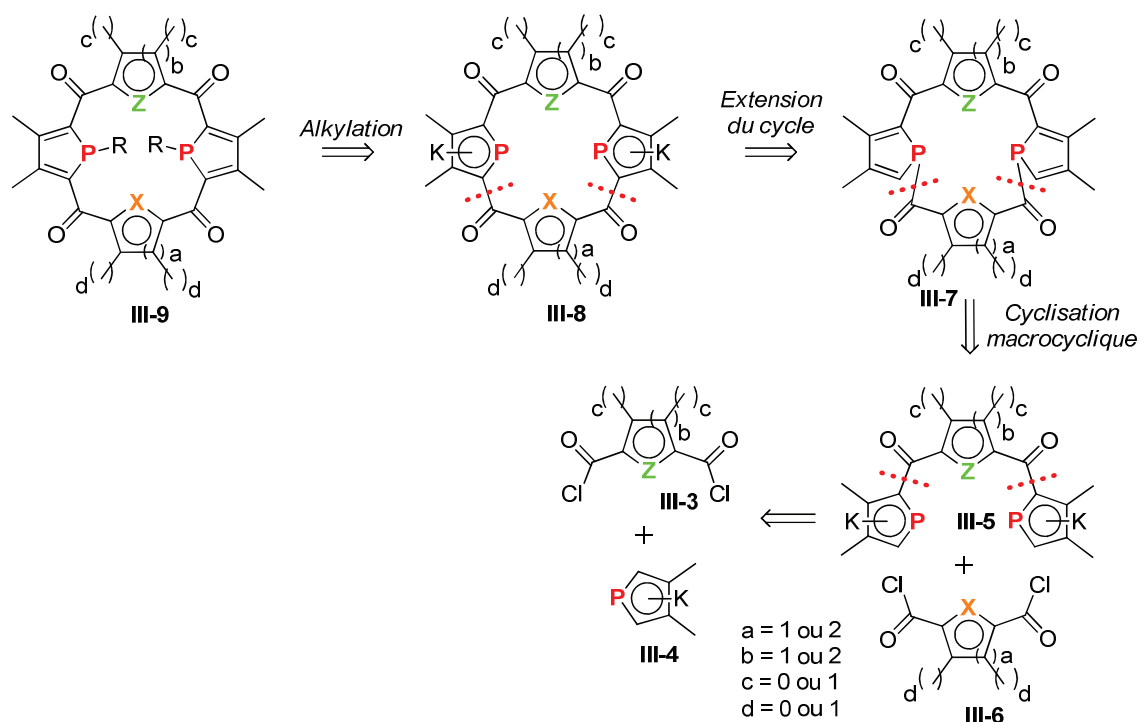


Schéma III.38. Rétrosynthèse utilisée.

Récemment au laboratoire, la synthèse du composé [16]-calix-bisphosphamétallocène-bisphospholure a été réalisée (Schéma III.39).¹ Elle s'effectue par une cyclisation suivie d'une double extension et shift [1,5]. Des composés macrocycliques à 16 chaînons finaux ont été obtenus. Le premier est un composé dit « *trans* », caractérisé entièrement, présentant pour les deux unités phosphamétallocène une orientation *trans* par rapport au plan médian du macrocycle et le second composé est supposé être le composé « *cis* ». Le composé « *trans* » est majoritaire, et

⁹⁴ Melaimi, M.; Ricard, L.; Mathey, F.; Le Floch, P. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 1245.

le seul pour lequel ont été obtenus des cristaux analysables par diffraction des rayons X. Nous développerons les méthodes de synthèse utilisées dans le Chapitre IV du manuscrit. Ces calix-bismétalloènes sont des réservoirs d'électrons potentiels tout comme le composé calix-tétraruthénocène de l'équipe de Sessler (cf. Schéma III.30). De telles structures ont par ailleurs l'intérêt de permettre une certaine délocalisation inter-phosphole à travers le pont σ^2 , tout en conservant une possibilité de rotation autour de la liaison phosphole-cétone (permettant par exemple au ligand d'adopter une conformation plane ou cavitante en fonction du rayon du métal coordiné).

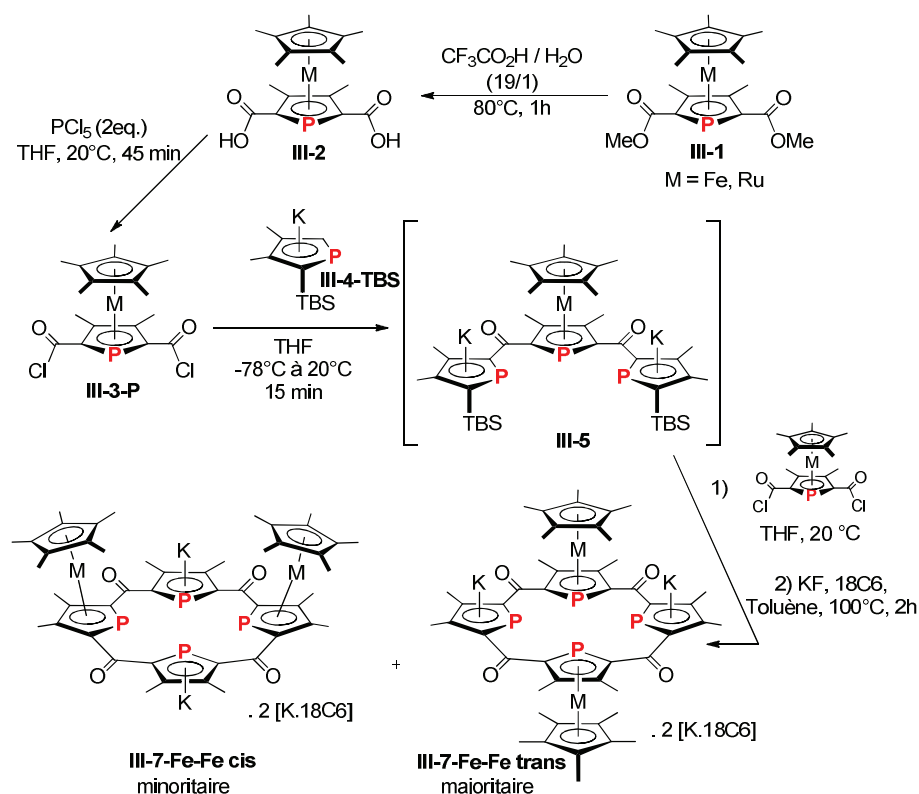


Schéma III.39. Synthèse de tétra-calix-phosphametalloènes.

Bien que la synthèse ait été réussie avec les bisphosphamétalloènes, l'étendue de la méthode de synthèse restait à établir avec des donneurs différents tels que les atomes d'azote ou bien de soufre, et les paramètres jouant sur les rendements restaient incompris. En principe, la synthèse permet une très grande modularité qui n'a pas encore été explorée. Par ailleurs, un des intérêts de nos synthèses réside dans le fait qu'elles sont réalisées sans aide d'effet template ce qui évite le problème du retrait du métal-template. Cependant, une des interrogations reste le nombre de diastéréoisomères que nous allons obtenir lors des synthèses étant donné qu'il s'agit d'un problème inhérent aux composés phosphorés. Une partie du travail mené dans le manuscrit a été menée dans l'optique de tenter de comprendre ces paramètres.

Partie III.

Synthèse et étude de ligands diphosphore à grand angle de morsure basés sur un squelette porphyrinogène

Chapitre IV.

**Les macrocycles porphyrinogènes phosphorés –
Synthèse, Etude et Coordination de ligands
bidentes phosphorés à grand angle de morsure :
[16]-calix-[1]phosphamétalloène-[2]phosphore-
[1]hétérocycle**

Chapitre IV.

Les macrocycles porphyrinogènes phosphorés – Synthèse, Etude et Coordination de ligands bidentes phosphorés à grand angle de morsure : [16]-calix-[1]phosphamétallocène-[2]phosphole-[1]hétérocycle

Sommaire

I.	Synthèse des précurseurs IV-5-Z-Y des macrocycles	111
1.	Choix des unités centrales IV-3-Z et des groupements Y pour le criblage	111
2.	Synthèse du composé phosphoferrocène di(phospholure) IV-5-P-TBS : Procédure générale.....	112
3.	Synthèse des précurseurs IV-5-Z-Y	113
II.	Synthèse des [14]-calix-[1]phosphoferrocène-[2]phosphole-[1]hétérocycle - fermeture du macrocycle.....	115
1.	Criblage.....	115
a)	<i>Procédure et résultats</i>	<i>115</i>
b)	<i>Influence de la modification des unités centrales : Analyse des résultats de cyclisation des composés IV-5-Z-TBS (entrée 1-4).....</i>	<i>116</i>
c)	<i>Influence de la modification des groupements silylés Y.....</i>	<i>117</i>
d)	<i>Influence de l'« effet template » sur la cyclisation</i>	<i>117</i>
e)	<i>Conclusion des données du criblage</i>	<i>117</i>
2.	Synthèse et analyse RMN des macrocycles IV-6, [14]-calix-[1]phosphoferrocène-[2]phosphole-[1]hétérocycle, dérivant de IV-5-P-TBS.....	118
3.	Etude des structures RX.....	120
4.	Etude des tensions de cycle	122
a)	<i>Méthode de calcul</i>	<i>122</i>
b)	<i>Interprétation des données</i>	<i>123</i>
III.	Extension des macrocycles à 14 chaînons : Synthèse des macrocycles [16]-calix-[1]phosphoferrocène-[2]phospholure[1]hétérocycle	124
1.	Synthèse et analyse RMN.....	124
a)	<i>Premières tentatives : étude de la réactivité des macrocycles à 14 chaînons.....</i>	<i>124</i>
b)	<i>Séquence double {fluorodésilylation- shift [1,5]}</i>	<i>125</i>

2. Etude des structures RX	127
IV. Alkylation : Synthèse des macrocycles [16]-calix-[1]phosphaferrocène-[2]phosphole-[1]hétérocycle	129
1. Synthèse et analyse RMN	129
2. Etude des structures RX	131
3. Etude par électrochimie des ligands bisphospholes délocalisés IV-8-P-X	134
V. Coordination des ligands macrocycliques bisphospholes : [16]-calix-[1]phosphaferrocène-[2]phosphole-[1]hétérocycle	138
1. Coordination des macrocycles azoté et carboné avec l'argent (I)	138
a) Synthèse et structure RX	138
b) Analyse et suivi RMN	144
2. Coordination des macrocycles azoté et carboné avec le platine (II)	146
a) Synthèse et structure RX	146
b) Analyse et suivi RMN	150
3. Coordination du macrocycle carboné avec le palladium(II)	150
a) Apport des études de coordination de l'argent et du platine	150
b) Etude de la coordination du Pd(II) /Pt(II): suivi RMN ^{31}P avec un équivalent de précurseur métallique	151

La synthèse utilisée pour former dans une première étape les macrocycles [14]-calix-[2]phosphole-[2]hétérocycle se fonde sur la rétrosynthèse (ci-dessus). On utilise les numérotations suivantes (Schéma IV.1). L'unité **IV-3-X** est appelée dans la suite du manuscrit « unité cyclisante ».

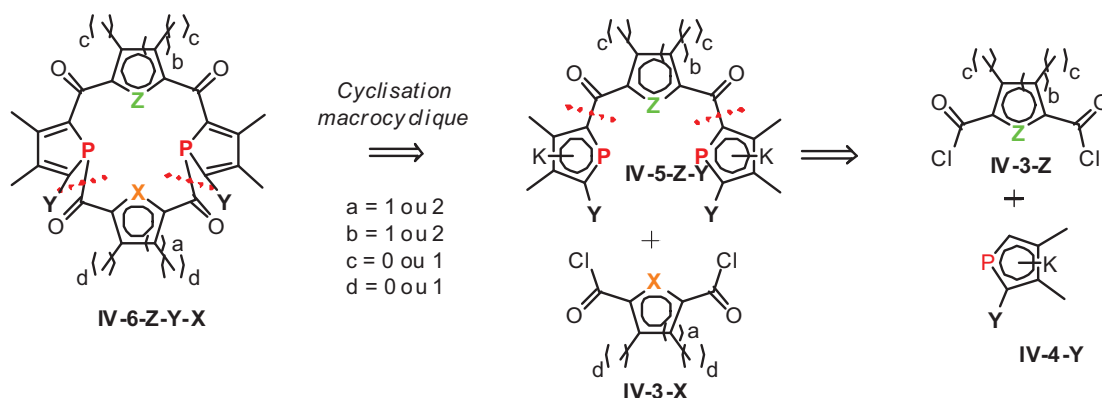


Schéma IV.1. Rétrosynthèse des [14]-calix-[2]hétérocycle-[2]phosphole **IV-6-Z-Y-X**.

I. Synthèse des précurseurs **IV-5-Z-Y** des macrocycles

Afin de synthétiser les macrocycles désirés, nous avons tout d'abord réalisé différents composés bisphospholures **IV-5-Z-Y** afin de tester différentes combinaisons de groupements Y et d'unités centrales **IV-3-Z** (Schéma IV.1). Cette rétrosynthèse s'appuie sur les composés synthétisés au laboratoire **IV-4-Y**¹ et de **IV-3-P**². Ce criblage a été réalisé afin de trouver le meilleur compromis pour réaliser une synthèse efficace, facile et rapide.

1. Choix des unités centrales **IV-3-Z** et des groupements Y pour le criblage

Différents dichlorures d'acyle **IV-3-Z** ont été testés :

- Deux composés présentant un cycle à six chaînons, commerciaux : le dichlorure d'acyle de pyridine (Z=N, **IV-3-N**), et le dichlorure d'isophthaloyle (Z=CH, **IV-3-C**)
- Deux composés comportant cinq chaînons : le dichlorure d'acyle de thiophène (Z=S, **IV-3-S**), commercial, et le dichlorure d'acyle de phosphaférocène (Z=PFeCp*, **IV-3-P**), synthétisé au laboratoire suivant une synthèse assez longue.²

A priori, il existerait une différence dans les empâtements³ entre les cycles à cinq chaînons et à six chaînons ce qui pourrait avoir un effet significatif sur la faisabilité de la macrocyclisation et sur son rendement.

¹ Synthèse de **IV-4-Y** : a) Carmichael, D.; Mathey, F.; Ricard, L.; Seeboth, N. *Chem. Commun.* **2002**, 2976. b) Cabon, Y. *Thèse de Doctorat, Ecole Polytechnique* **2008**.

² Synthèse du composé **3-P** : Afin de synthétiser le composé phosphaférocène di(chlorure d'acyle), le phosphamétalloène 2,5-diester méthylique **1** est hydrolysé en phosphamétalloène 2,5-diacide carboxylique **2** en présence du mélange TFA/H₂O, le mélange réactionnel est chauffé à 80 °C pendant 6 heures. Après la chloration du phosphamétalloène 2,5-diacide carboxylique **2** en présence de PCl₅ dans le THF à 20°C pendant 45 min, le composé phosphamétalloène diacyl chloré **IV-3-P** est obtenu avec un bon rendement 95% selon la synthèse précédemment décrite.⁴ Le composé phosphamétalloène diacyl chloré **IV-3-P** est la première brique du macrocycle.

Différents groupements **Y** sur les phospholures ont été également testés tels que les groupements **Y** = TBS, TiPS, et TMS. En effet, comme le groupement **Y** doit être éliminé afin de synthétiser le macrocycle final, peu de groupements conviennent. D'après les premiers résultats obtenus lors de la thèse de doctorat du Dr. Eric Muller, les silyles semblent être mieux adaptés que les hydrogènes.⁴

Les intérêts des groupements silylés en position 5 sur les phospholures sont multiples:

- Il existe de nombreuses méthodes de désilylation. La désilylation sert à provoquer la migration [1,5] finale souhaitée.
- Les 2-silyl-phospholures (TBS, TiPS) précurseurs ont des synthèses simples, maîtrisées et on peut les obtenir en quantité importante.⁵ Le 2-TMS phospholure est plus difficile d'accès que les 2-TBS et 2-TiPS.⁶
- Vu l'encombrement de l'intermédiaire **IV-6-Z-Y**, les enjeux conformationnels lors de la cyclisation sont susceptibles d'être importants et l'encombrement du groupement silylé permet soit de libérer ou de bloquer une conformation, soit au moins de limiter le nombre de conformations possibles par encombrement du silicium.

La synthèse des précurseurs **IV-5-Z-Y** a été réalisée selon le même mode opératoire que celui décrit ci dessous dans le cas du composé **IV-5-P-TBS** présentant un phosphoferrocène central.

2. Synthèse du composé phosphoferrocène di(phospholure) **IV-5-P-TBS** : Procédure générale

La synthèse du composé triphosphoré **IV-5-P-TBS** est effectuée dans le THF, en ajoutant à -78 °C quatre équivalents du TBS-phospholure **IV-4-TBS** sur le composé **IV-3-P**. Puis on laisse la température remonter à température ambiante. Après 15 minutes de réaction, le composé triphosphoré **IV-5-P-TBS** est purifié (Schéma IV.2) par précipitation à l'hexane puis extraction à l'éther diéthylique afin d'éliminer les sels. Il est isolé avec 72 % de rendement.⁷

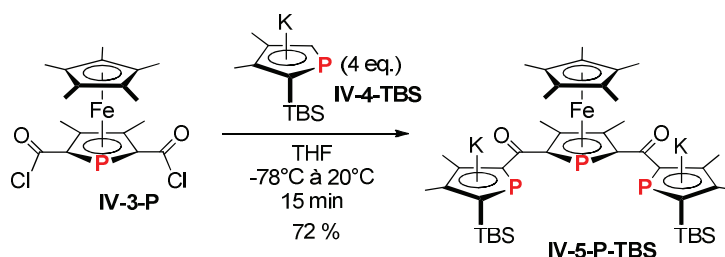
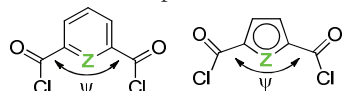


Schéma IV.2. Synthèse de **IV-5-P-TBS**.

³ Le terme empâtement est utilisé pour désigner l'angle ψ que font les liaisons extracycliques en β l'une l'autre.



⁴ Données obtenues lors de la thèse de doctorat du Dr. Eric Muller (2010).

⁵ Cabon, Y.; Carmichael, D.; Le Goff, X. F. *Organometallics* **2009**, 28, 370.

⁶ Deschamps, B.; Mathy, F. *Bull. Soc. Chem. France* **1996**, 133, 541.

⁷ L'utilisation d'éther diéthylique et d'acétonitrile est possible.

L'utilisation de quatre équivalents de TBS-phospholure **IV-4-TBS** est nécessaire (Schéma IV.3). En effet, un premier équivalent de phospholure permet l'attaque nucléophile du phosphore du phospholure sur la fonction chlorure d'acyle COCl. Obtenant alors un phosphole 1-acyl, le shift [1,5] est rapide à température ambiante. Un deuxième équivalent de phospholure est alors utilisé afin de réaliser la déprotonation du proton en alpha du phosphore et ainsi obtenir le composé diphosphoré. La même séquence se déroule à nouveau afin de former le composé triphosphoré **IV-5-P-TBS**. Deux équivalents sont consommés durant les deux attaques nucléophiles sur la double liaison CO et les deux autres équivalents de phospholure sont utilisés en tant que base.

La précipitation à l'hexane permet de récupérer dans les eaux mères le 1-TBS-phosphole, que l'on peut alors déprotoner pour régénérer l'excès de **IV-4-TBS**, qui a simplement servi de base. L'observation du 1-TBS-phosphole, majoritaire par rapport à ses cyclodimères de phosphole-2H dans le mélange final, suggère qu'il s'agit de la forme de phosphole thermodynamique (habituellement, avec d'autres groupements, ce sont les cyclodimères).

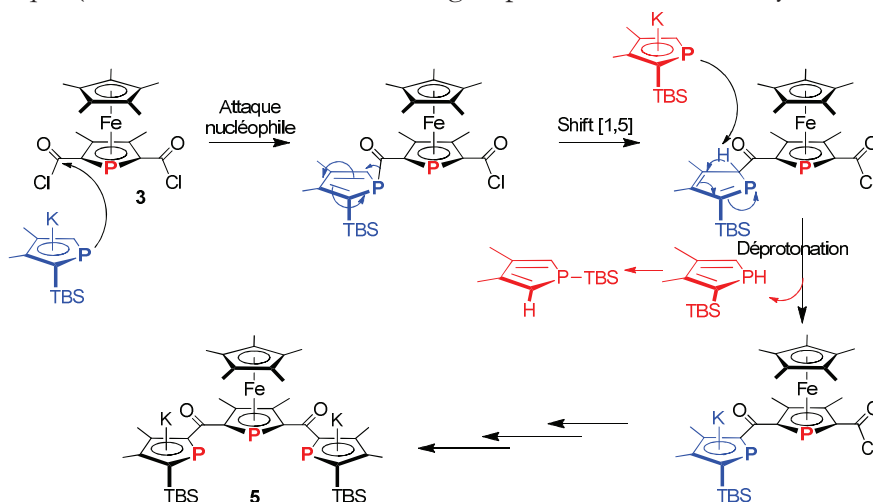


Schéma IV.3. Mécanisme de la réaction de formation de **IV-5-P-TBS**.

3. Synthèse des précurseurs **IV-5-Z-Y**

Nous avons utilisé le mode opératoire décrit précédemment pour la synthèse des précurseurs **IV-5-P-TBS** (Schéma IV.2). Après un contrôle par RMN ^{31}P suivi de la précipitation et du lavage à l'éther de pétrole, les composés **IV-5-Z-Y** sont engagés directement dans la réaction de cyclisation (Schéma IV.4).

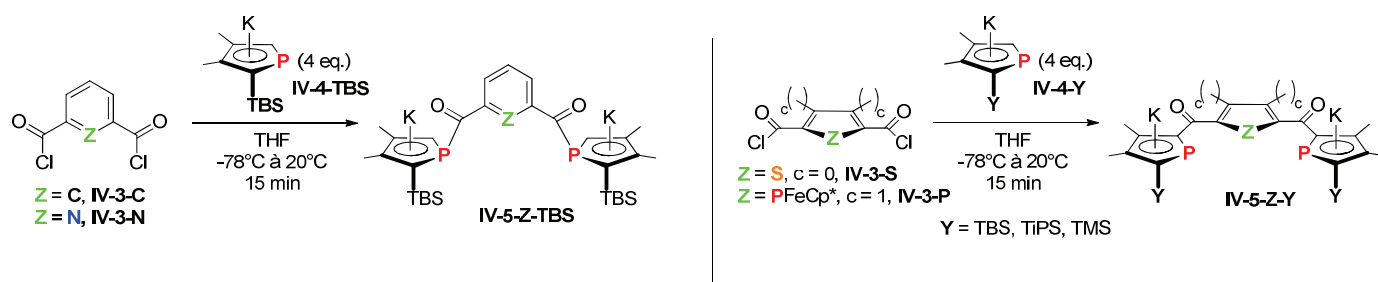


Schéma IV.4. Réaction de cyclisation : criblage.

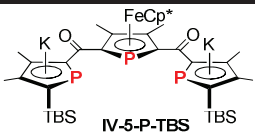
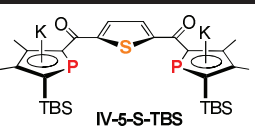
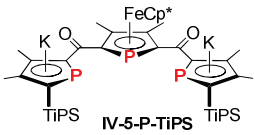
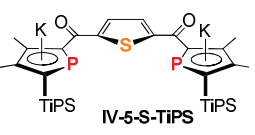
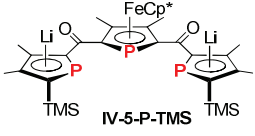
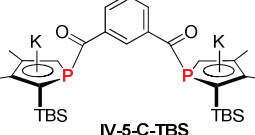
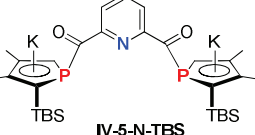
Composé	$\delta(^{31}\text{P})(\text{ppm}), J_{PP}(\text{Hz})$	Composé	$\delta(^{31}\text{P})(\text{ppm}), J_{PP}(\text{Hz})$
 IV-5-P-TBS	152.8 (d, 60.0), -13.2 (t, 60.0)	 IV-5-S-TBS	185.1 (s)
 IV-5-P-TiPS	151.0 (d, 37.4), -10.2 (t, 37.4)	 IV-5-S-TiPS	189.4 (s)
 IV-5-P-TMS	148.2 (d, 42.3), 0.1 (t, 42.3)	-	-
 IV-5-C-TBS	182.0 (s)	 IV-5-N-TBS	184.2 (s)

Tableau IV.1. Déplacements chimiques en RMN ^{31}P dans le THF.

Nous pouvons noter que les valeurs des déplacements chimiques en RMN ^{31}P des composés **IV-5-Z-Y** sont cohérentes entre elles avec un déplacement chimique dans la zone des 180 ppm (Tableau IV.1) pour tous les composés excepté **IV-5-P-Y** pour lequel les déplacements chimiques des phospholures sont situés vers 150 ppm. De plus, les systèmes avec $Z = \text{C}, \text{N}, \text{S}$ ne présentent pas de couplage phosphore-phosphore ce qui permet pour $Z = \text{P}$ de renseigner sur la connectivité du composé.

En ce qui concerne le composé **IV-5-P-TMS**, nous avons réussi à le synthétiser mais sa très grande sensibilité à l'air, l'eau n'a pas permis son utilisation lors des réactions de cyclisation.

II. Synthèse des [14]-calix-[1]phosphaferrocène-[2]phosphole-[1]hétérocycle - fermeture du macrocycle

Les composés précurseurs de la macrocyclisation **IV-5-Z-Y** sont alors engagés dans la cyclisation en présence de diverses unités cyclisantes dichlorure d'acyle afin de synthétiser les macrocycles **IV-6-Z-Y-X** (Figure IV.XX). La compétition cyclisation / formation de polymère, inhérente à la formation de cycle, est à considérer.

1. Criblage

a) Procédure et résultats

L'étape cruciale dans la rétrosynthèse proposée est la fermeture du cycle (Schéma IV.XX). La fermeture du cycle a été réalisée en présence de quatre groupements di(chlorure d'acyle) distincts (Schéma IV.5). Deux des groupements 2,5-di(chlorure d'acyle) présentent un cycle à 5 atomes, le phosphaferrocène 2,5-di(chlorure d'acyle), et le thiophène 2,5-di(chlorure d'acyle). Les deux autres présentent un cycle à 6 atomes, l'isophtaloyle 2,5-di(chlorure d'acyle) et la pyridine 2,5-di(chlorure d'acyle).

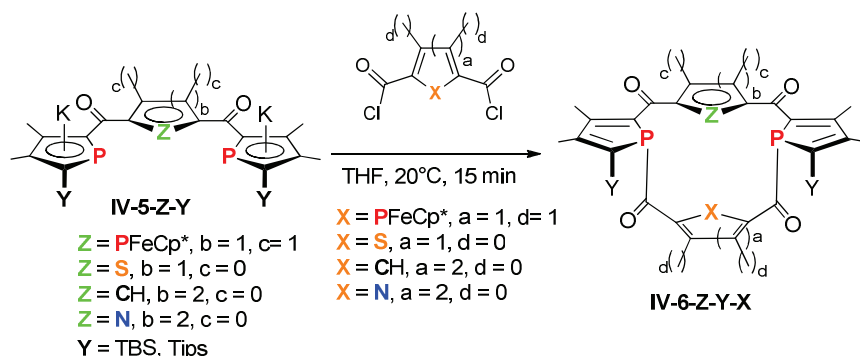


Schéma IV.5. Réaction de cyclisation des macrocycles **IV-6-Z-Y-X**.

Cette réaction de cyclisation est réalisée en ajoutant lentement (2-3 minutes) à 20°C un équivalent de 2,5-di(chlorure d'acyle) à une solution de *bis*(phospholure) **IV-5-Z-Y** dans le THF.

Afin de pouvoir évaluer un rendement par RMN ^{31}P , nous plaçons dans le milieu une sonde phosphorée inerte $\text{Ph}_3\text{P}=\text{S}$. Le contrôle par intégration des pics par RMN ^{31}P permet de calculer un premier rendement RMN, en considérant que les [14]-calix-[2]phosphole-[2]hétérocycle **IV-6-Z-Y-X** finaux se relaxent d'une manière semblable au réactif et donc que les signaux réponses ont des intensités comparables. Les résultats (déplacements RMN ^{31}P et rendements RMN) sont fournis dans le Tableau IV.2. Les composés des entrées 1b et 1d ainsi que les composés de l'entrée 5 sont des composés nouveaux.

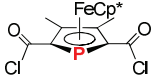
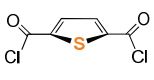
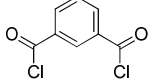
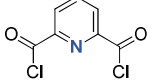
Entrée				
	a	b	c	d
				
1	70.0 (d, 100.4), 44.1 (s), -50.4 (t, 100.4) Rdt (RMN) = 40 %	49.0 (s), 33.7 (s) Rdt (RMN) = 9 %	43.7 (d, 122.2), -48.4 (t, 122.2) Rdt (RMN) = 38 %	45.8 (d, 145.1), -43.6 (t, 145.1) Rdt (RMN) = 37 %
2	signaux larges (polymères)	signaux larges (polymères)	signaux larges (polymères)	signaux larges (polymères)
3	signaux larges (polymères)	signaux larges (polymères)	signaux larges (polymères)	signaux larges (polymères)
4	signaux larges (polymères)	signaux larges (polymères)	signaux larges (polymères)	signaux larges (polymères)
5	71.3 (d, 105.6), 45.2 (s), -47.6 (t, 105.6) Rdt (RMN) = 60 %	30.3 (s), 47.7 (s) Rdt (RMN) = 33 %	43.7 (d, 120.4), -48.3 (t, 120.4) Rdt (RMN) = 62 %	44.0 (d, 140.7), -48.0 (t, 140.7) Rdt (RMN) = 64 %
6	signaux larges (polymères)	signaux larges (polymères)	signaux larges (polymères)	signaux larges (polymères)
7	signaux larges (polymères)	signaux larges (polymères)	signaux larges (polymères)	signaux larges (polymères)

Tableau IV.2. Résultats du criblage. (δ (ppm), J_{PP} (Hz)).

b) Influence de la modification des unités centrales : Analyse des résultats de cyclisation des composés **IV-5-Z-TBS** (entrée 1-4)

Le composé phosphamétalloène **IV-5-P-TBS**, utilisé dans les synthèses précédentes des macrocycles 1a et 1c, permet une cyclisation assez efficace quelle que soit l'unité cyclisante impliquée avec 40% de rendement pour le phosphoferrocène (entrée 1a), avec 38 % de rendement pour l'isophthaloyl (entrée 1c). Ces rendements obtenus pour 1a et 1c sont cohérents avec leurs rendements isolés précédemment. Pour les nouveaux produits, le criblage prévoit des rendements de l'ordre de 40 % pour la pyridine (entrée 1d) et un rendement plus faible d'environ 10 % pour le composé thiophénique (entrée 1b).

Quant aux cyclisations réalisées en présence des composés **IV-5-S-TBS** (entrée 2), **IV-5-C-TBS** (entrée 3), **IV-5-N-TBS** (entrée 4), dans lesquels le phosphamétalloène est remplacé respectivement par le thiophène, l'isophthaloyl et la pyridine, aucun signal correspondant à des macrocycles [14]-calix-[2]phosphole-[2]hétérocycle n'a pu être obtenu quelque soit l'unité cyclisante utilisée (entrée a, b, c, d). Les spectres RMN montrent un signal bien défini pour le

composé sonde à 42 ppm et un signal extrêmement large et de faible intensité entre 10 ppm et 60 ppm. Ce signal pourrait correspondre à des polymères qui se forment compétitivement avec les macrocycles. Les cyclisations semblent être plus délicates avec des composés ne comportant aucune unité phosphamétallocène centrale.⁸

c) Influence de la modification des groupements silylés Y

En ce qui concerne les réactions de cyclisation du composé **IV-5-P-TiPS** (entrée 5), nous pouvons constater une augmentation du rendement RMN assez significatif avec un rendement passant de 38 % avec le composé **IV-5-P-TBS** (entrée 1c) en présence de l'unité cyclisante isophtaloyle à 62 % avec **IV-5-P-TiPS** (entrée 5c). De même, les rendements des autres réactions de cyclisation de **IV-5-P-Y** en présence des unités cyclisantes phosphamétallocène (entrée 1a, 5a) passe de 40% avec **IV-5-P-TBS** à 60 % avec **IV-5-P-TiPS**, pyridine (entrée 1d, 5d) passe de 37% avec **IV-5-P-TBS** à 64 % avec **IV-5-P-TiPS**, thiophène (entrée 1b, 5b) passe de 9% avec **IV-5-P-TBS** à 33 % avec **IV-5-P-TiPS**.

Pour les réactions impliquant le composé **IV-5-S-TiPS** (entrée 6), à nouveau aucun signal pouvant correspondre à un macrocycle [14]-calix-[1]thiophène-[2]phosphole-[1]hétérocycle n'a pu être détecté quelle que soit l'unité cyclisante. Seul un signal pouvant correspondre à des polymères est observable.

Ainsi, la modification du groupement silylé qui a montré un effet bénéfique sur le rendement RMN obtenu pour les composés [14]-calix-[1]phosphamétallocène-[2]phosphole-[1]hétérocycle présentant une unité phosphamétallocène **IV-5-P-Y** n'a pas permis l'observation de signaux correspondants aux macrocycles provenant du précurseur **IV-5-S-Y** quelque soit l'unité cyclisante utilisée.

d) Influence de l'« effet template » sur la cyclisation

Nous avons également essayé de favoriser la macrocyclisation sur la polymérisation par « effet template » (entrée 7). Pour cela, nous avons placé dans le milieu réactionnel un acide de Lewis ZnCl_2 afin de coordonner les deux phosphores des phospholures pour favoriser la conformation « fermée » sur la conformation « ouverte ». Tous les essais que nous avons réalisés sur les composés **IV-5-S-TBS** n'ont pas montré d'effet bénéfique : nous observons toujours le signal large entre 10 ppm et 60 ppm. Ainsi, l'action de « l'effet template » ne semble pas bénéfique pour le composé **IV-5-S-TBS**.

e) Conclusion des données du criblage

Afin d'étendre la réaction de macrocyclisation avec des rendements corrects, différentes améliorations ont été testées telles que la modification des groupements silylés, la modification du contre-ion du phospholure (effet template) ainsi que la modification de l'unité centrale.

La modification de l'unité centrale a montré que le composé présentant un phosphoferrocène était le plus à même de réaliser la cyclisation avec de bons rendements RMN. Malgré la synthèse en amont du précurseur **IV-5-P-Y**, notre choix s'est porté sur l'unité centrale

⁸ Les milieux réactionnels ont été alors placé en présence de fluorures (afin de réaliser l'extension du macrocycle) mais toujours aucun signal exploitables en RMN ³¹P.

phosphaferrocène compte tenu des bons rendements obtenus. On peut noter qu'il présente un déplacement RMN très différent des autres précurseurs.

L'étude de la cyclisation en présence de différents groupements silylés a montré que :

- Le composé TMS est difficile d'accès et difficile à conserver une fois synthétisé. Nous avons par conséquent décidé d'abandonner cette voie.
- Le composé TiPS a montré une bonne réactivité en cyclisation mais au vu des expériences préliminaires, la désilylation au fluorure semble faisable mais difficile à réaliser compte tenu du fort encombrement stérique.

Notre choix final s'est porté sur le composé TBS, qui permet un certain compromis entre encombrement stérique, stabilité de l'intermédiaire et possibilité d'évolution dans des conditions raisonnables.

2. Synthèse et analyse RMN des macrocycles IV-6, [14]-calix-[1]phosphaferrocène-[2]phosphole-[1]hétérocycle, dérivant de IV-5-P-TBS

La fermeture du cycle a été réalisée en présence des quatre groupements di(chlorure d'acyle) distincts (phosphaferrocène, isophtaloyl, pyridine, thiophène) sur **IV-5-P-TBS**. Nous introduisons une nouvelle notation pour décrire plus précisément les composés à 14 chaînons **IV-6** comme indiqué sur le schéma suivant (Schéma IV.6) : les macrocycles à 14 chaînons sont référencés selon la nomenclature : **IV-6-P-X** (X = P, N, C, S, avec X étant l'atome particulier de l'unité cyclisante).

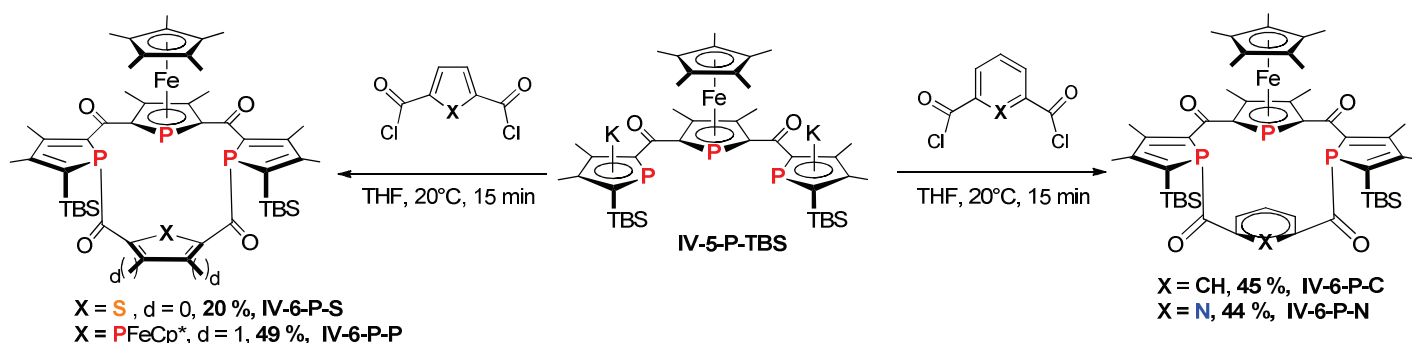


Schéma IV.6. Formation des composés **IV-6-P-X**.

Cette réaction de cyclisation est réalisée en ajoutant lentement (2-3 minutes) à 20°C un équivalent de 2,5-di(chlorure d'acyle) à une solution de *bis*(phospholure)-phosphaferrocène **IV-5-P-TBS** dans le THF. Les macrocycles à 14 chaînons, deux déjà précédemment obtenus **IV-6-P-P** et **IV-6-P-C** (mais uniquement purifiés dans le cas de **IV-6-P-P**) et deux entièrement nouveaux **IV-6-P-S** et **IV-6-P-N**, sont obtenus après purification par chromatographie sur alumine avec des rendements de 20% pour le composé thiophénique **IV-6-P-S** et jusqu'à des rendements de l'ordre de 40-50 % pour les autres macrocycles **IV-6-P-P**⁹, **IV-6-P-C**, **IV-6-P-N** (Schéma IV.6).

Les macrocycles à 14 chaînons obtenus sont des poudres stables à l'air et à l'eau. Des conditions classiques de dilution paraissent adéquates à l'obtention de macrocycles à part dans le

⁹ Tous les composés dérivés de **IV-6-P-P** composés de deux unités phosphaferrocènes ont été synthétisés pour la première fois durant la thèse de doctorat à l'Ecole Polytechnique du Dr. Eric Muller (2010).

cas du macrocycle thiophène **IV-6-P-S**. Ces macrocycles sont obtenus avec de bons rendements (de 20 à 50 %) en comparaison avec les rendements classiques obtenus avec les macrocyclisations d'hétéro-calixpyrroles entre 5 et 20 % environ (cf. Partie III Chapitre III). Toutefois, la compétition entre la formation du macrocycle et la formation de polymère existe. Cette compétition semble plus importante pour le composé thiophénique **IV-6-P-S** (seulement 20 % de rendement en macrocycle).

RMN ^{31}P (THF, ppm)	$\delta (\text{P}_{\text{phosphole}})$	$\delta (\text{P}_{\text{Fe}})$
IV-6-P-P	70.6 (d, $J_{\text{PP}}=100.1$ Hz)	+47.0 (s), -48.1 (t, $J_{\text{PP}}=100.3$ Hz)
IV-6-P-S	49 (s)	33.7 (s)
IV-6-P-C	43.7 (d, $J_{\text{PP}}=122.0$ Hz)	-48.4 (t, $J_{\text{PP}}=122.0$ Hz)
IV-6-P-N	45.8 (d, $J_{\text{PP}}=145.0$ Hz)	-43.6 (t, $J_{\text{PP}}=145.0$ Hz)

Tableau IV.3. Déplacements chimiques en RMN ^{31}P dans le THF.

L'attribution des spectres a été faite. Les attributions des signaux ont été réalisées après intégration des pics. Les données RMN ^{31}P (Tableau IV.3) pour les quatre cycles formés montrent que :

- Les déplacements chimiques du phosphore de l'unité phosphole sont dans la zone des déplacements chimiques entre 45 et 50 ppm pour les composés **IV-6-P-C**, **IV-6-P-N** et **IV-6-P-S**. Le déplacement chimique du phosphore de l'unité phosphole pour le composé **IV-6-P-P** est quant à lui de 70.6 ppm.
- Les déplacements chimiques attribués au phosphore du phosphamétallocène sont dans la zone des 2-acyl phosphamétallocène excepté à nouveau pour le composé **IV-6-P-S**, pour lequel le déplacement chimique est de 33.7 ppm, ce qui est surprenant.
- Pour tous les composés cycliques excepté le composé **IV-6-P-S**, il existe bien un couplage entre les phosphores des unités phospholes et le phosphore du groupement phosphamétallocène. Cette absence de couplage pour le composé **IV-6-P-S** est de même surprenante. Par ailleurs, cette absence de couplage est aussi observable pour le composé **IV-6-P-P** pour le phosphore résonant à 47.0 ppm dont le signal est un singulet sans couplage observable.

3. Etude des structures RX

Ces composés à 14 chaînons n'évoluent pas en solution à température ambiante. Le shift [1,5] des groupements acyles est donc bien plus difficile que sur les 1-acyl-phospholes sans les contraintes conformationnelles engendrées par la structure macrocyclique et l'encombrement des substituants. Il a été déjà établi que la stabilité vis-à-vis du shift [1,5] des groupements acyles dans le composé **IV-6-P-P** pouvait provenir d'une protection stérique d'un poche encombrée formée par les groupements P-TBS et Cp*. Pour mieux comprendre la stabilité inattendue et en essayant d'interpréter les spectres inhabituels, nous avons analysé les structures RX.

Des cristaux analysables par diffraction des rayons X des quatre composés ont été obtenus par diffusion gazeuse d'éther de pétrole dans une solution saturée des composés dans du dichlorométhane à température ambiante (Figure IV.1, Figure IV.2, Figure IV.3, Figure IV.4).

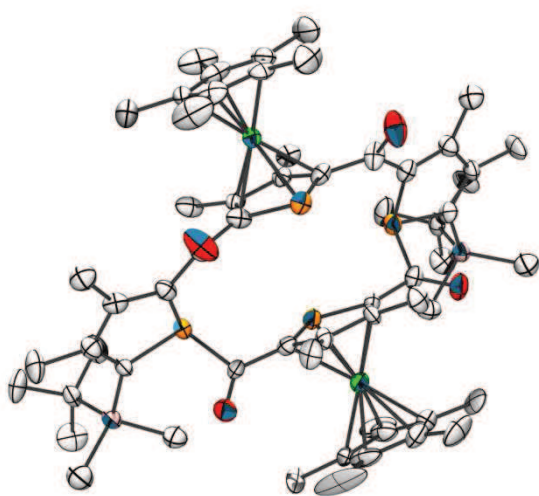


Figure IV.1. Structure du macrocycle IV-6-P-P.

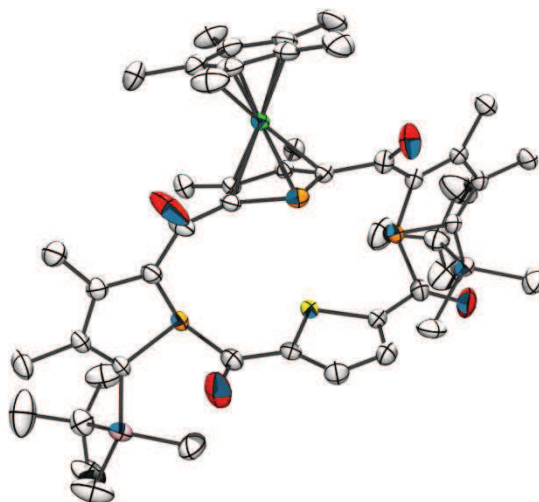


Figure IV.2. Structure du macrocycle IV-6-P-S.

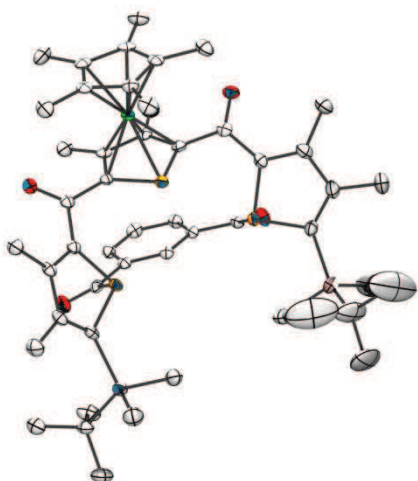


Figure IV.3. Structure du macrocycle IV-6-P-C.

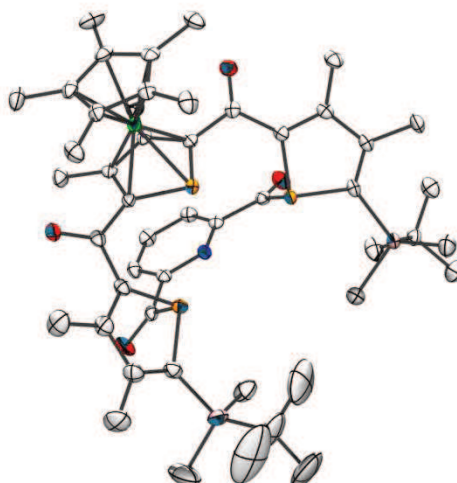


Figure IV.4. Structure du macrocycle IV-6-P-N.

RX	IV-6-P-P	IV-6-P-S	IV-6-P-C	IV-6-P-N
P-P (Å)	6.436	6.160	4.808	4.591
C(O)-C α -P(III)-C(O) (°)	-73.6	-75.5	68.9	59.2

Tableau IV.4. Quelques données des structures RX des macrocycles à 14 chaînons.

L'analyse par diffraction des rayons X (Tableau IV.4) montre que :

- *Orientation des unités cyclisantes et des doublets des phosphores des phospholes* : l'orientation des unités cyclisantes (phosphaferrocène, thiophène, isophthaloyl et pyridine) est différente dans les cas des macrocycles cyclisés par une unité à cinq chaînons ou bien par une unité à six chaînons. L'angle dièdre C(O)-C α -P(III)-C(O) montre ce changement d'orientation. Cet angle est de +69.8° et +59.2° pour les macrocycles isophthaloyl **IV-6-P-C** et pyridine **IV-6-P-N** et de -73.6° et -75.5° pour les macrocycles phosphaferrocène **IV-6-P-P** et thiophène **IV-6-P-S**.
- *Distance P-P et taille de la cavité* : les distances P-P des macrocycles formés à partir des cycles à cinq chaînons (phosphaferrocène **IV-6-P-P** et thiophène **IV-6-P-S**) sont respectivement de 6.436 Å et 6.160 Å. Tandis que les distances P-P des macrocycles formés à partir des cycles à six chaînons (isophthaloyl **IV-6-P-C** et pyridine **IV-6-P-N**) sont respectivement de 4.808 Å et 4.591 Å. Ce changement de géométrie induit des orientations des doublets autour du phosphore assez différentes. La taille des cavités est donc plus faible pour les macrocycles formés à partir des cycles à 6 chaînons. Ceci peut s'expliquer par un empiètement plus petit des cycles à six chaînons, et donc nécessitant un écartement plus faible entre P3 et P4. Dans les unités possédant six chaînons **IV-6-P-C** et **IV-6-P-N**, les doublets des phosphores des phospholes sont orientés du même côté de l'espace que le doublet du phosphore sp^2 du phosphamétalloène. Dans le cas des unités à cinq chaînons **IV-6-P-S** et **IV-6-P-P**, les doublets des phosphores des phospholes se situent alors dans une zone proche du doublet du thiophène mais éloignée du doublet du phosphamétalloène.

Un outil intéressant qui ressort des structures RX est l'interprétation possible des données RMN ^{31}P . Jusqu'alors difficilement explicables, les difficultés d'interprétation de ces spectres rendaient difficile l'optimisation de la synthèse de cycle à 14 chaînons. Par exemple, dans le cas du thiophène, le spectre possédant une forme entièrement inattendue, il fallait une caractérisation complète avant de comprendre que le produit synthétisé était bien le produit souhaité. En effet, les couplages 4J d'environ 150 Hz pour les composés **IV-6-P-C** et **IV-6-P-N** dépassent largement les valeurs habituelles pour un 4J et ressemblent plus à un couplage en 1J .¹⁰ En considérant que la structure RX est retenue en solution, une explication évidente serait que ce couplage résulte

¹⁰ Jameson, C. J. *NMR basic principles in progress*, Vol 8 : ^{31}P -NMR spectroscopy in stereochemical analysis. EDS Verkade, J. G. ; Quin, L. D., Weinheim, 1987.

d'interactions principalement à travers l'espace plutôt qu'à travers les liaisons.¹¹ L'orientation des doublets dans les composés **IV-6-P-C** et **IV-6-P-N** qui se trouvent dans la même zone de l'espace que les phosphores sp^2 , confortent cette hypothèse (le couplage J observé pour ces composés est important). Dans le composé **IV-6-P-S**, de façon opposée, le non recouvrement dans l'espace des doublets des phosphores est cohérent avec l'absence de couplage observé en RMN entre les phosphores.

Par la suite, l'interprétation des données du composé **IV-6-P-P** permet d'attribuer la résonance à -48 ppm fortement couplée au phosphamétallocène entrant qui se situe dans une zone de l'espace dans laquelle se trouvent les doublets. Par élimination, c'est le phosphore du phosphamétallocène initial qui est le singulet à +47 ppm, zone très inhabituelle des phosphamétallocènes. On constate sur la structure RX que les cétones en position 2,5 de ce phosphamétallocène ont des configurations très inhabituelles avec l'atome d'oxygène en cis du phosphore du phosphamétallocène. En l'absence d'une explication ferme, cette configuration laisse supposer qu'une éventuelle conjugaison pourrait être à la base de ce déplacement chimique inhabituel.

4. Etude des tensions de cycle

Afin de tenter de comprendre les raisons pour lesquelles les rendements sont si différents entre les macrocycles formés et les structures RX sont différentes, nous avons décidé d'entreprendre des calculs de tension cycle en modélisant les macrocycles par des calculs DFT.¹²

Une explication évidente serait que les macrocycles possédant les plus faibles rendements (thiophène) puissent être des macrocycles difficilement atteignables à cause d'une tension de cycle importante. Ce facteur, a priori thermodynamique, peut avoir une influence cinétique car l'état de transition tétraédrique attendu aboutissant à la structure cyclique présente une tension de cycle analogue à celle du composé final. Ceci pourrait favoriser la formation de polymère plutôt que du macrocycle.

a) Méthode de calcul

La méthode de calcul utilisée est fondée sur la coupure d'une liaison du macrocycle judicieusement choisie, des hydrogènes complétant alors la valence de chaque partie de la molécule rompue.

L'énergie optimisée de la molécule ouverte est comparée avec l'énergie optimisée de la molécule fermée additionnée de l'énergie optimisée d'une molécule de H_2 . La différence entre ces deux énergies fournit la tension de cycle (Schéma IV.7). Ceci permet d'utiliser une réaction isodesmique (même type de liaisons rompues et formées) pour laquelle les calculs énergétiques sont plus fiables.

¹¹ Précédemment, il a été observé sur les composés 2,6-bis(diphénylphosphino)-3-méthyl-phosphinine que les couplages J_{pp} très différents, qui ont été attribués à un couplage à travers l'espace figé par une rotation bloquée : Le Floch, P. ; Carmichael, D. ; Ricard, L. ; Mathey, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10665.

¹² Les calculs ont été réalisés par Dr. Aurélien Moncomble.

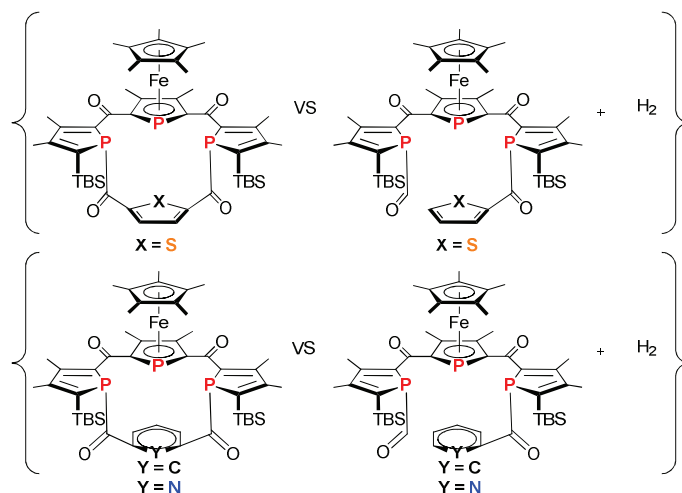


Schéma IV.7. Equation de réaction considérée lors des calculs DFT.

Une question importante réside dans le choix de la liaison à rompre pour le calcul. Nous avons choisi de ne pas rompre une liaison formée pendant la cyclisation, et d'éviter de prendre une liaison présentant un rôle électronique important (tel qu'une conjugaison). Nous avons donc formellement cassé la liaison C-(CO) d'un côté de l'unité cyclisante entrante (isophtaloyle, pyridine, thiophène).

Les optimisations de géométries ont été réalisées avec des méthodes de calculs DFT en utilisant la fonctionnelle PBE0¹³, un potentiel de cœur de Hay-Wadt¹⁴ (lanl2dz) et la base double-zeta associée pour le fer et enfin sur tous les autres atomes la base de Pople 6-31+G*.

b) *Interprétation des données*

	IV-6-P-S	IV-6-P-C	IV-6-P-N
Tension de cycle (kcal/mol)	8.62	9.65	11.96

Tableau IV.5. Tensions de cycles calculées.

Les valeurs obtenues suggèrent que la tension de cycle n'est pas un paramètre très important dans la cyclisation du macrocycle (Tableau IV.5) :

- Les résultats montrent une très faible dispersion des valeurs avec les différents cycles.
- La différence de tension de cycle obtenue entre le thiophène et la pyridine est assez significative (environ 3.3 kcal/mol). Le cycle comportant la pyridine possède donc une énergie de tension de cycle plus élevée. Or la synthèse du macrocycle contenant la pyridine possède un très bon rendement contrairement au macrocycle contenant le

¹³ a) Perdew, J. P. ; Burke, K. ; Ernzerhof, E. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865. b) Adamo, C.; Barone, V. *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 6158.

¹⁴ Hay, P. J. ; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 299.

thiophène. Les tendances obtenues par les calculs de tension de cycle ne sont pas en accord avec les données expérimentales obtenues.

Ces résultats des calculs semblent montrer que les effets de la tension de cycle ne jouent pas un rôle déterminant lors de l'étape de cyclisation.

III. Extension des macrocycles à 14 chaînons : Synthèse des macrocycles [16]-calix-[1]phosphaferrocène-[2]phospholure-[1]hétérocycle

1. Synthèse et analyse RMN

L'extension du cycle à 14 chaînons à un cycle à 16 chaînons, analogue en nombre de chaînons aux porphyrines, a été étudiée. La notation utilisée afin de décrire les macrocycles à 14 chaînons est à nouveau utilisée afin de décrire les macrocycles à 16 chaînons [16]-calix-[1]phosphaferrocène-[2]phospholure-[1]hétérocycle selon la méthode suivante : **IV-7-P-X** (X = P, N, C, S, avec X étant l'atome particulier de l'unité cyclisante).

a) Premières tentatives : étude de la réactivité des macrocycles à 14 chaînons

Les macrocycles à 14 chaînons sont des cycles présentant deux unités 1-acyl phosphole. D'après les résultats obtenus durant la thèse du Dr. Eric Muller, la stabilité à température ambiante de ces composés semble être un effet de la structure macrocyclique, puisque classiquement un 1-acyl-phosphole évolue très rapidement, même à froid, par réarrangements sigmatropiques.

Le macrocycle silylé **IV-6-P-P** n'évolue pas, même après 12 heures à 60°C. Même si une migration des acyles sur les composés **IV-6-P-S**, **IV-6-P-P**, **IV-6-P-C**, **IV-6-P-N** semblerait possible, un chauffage simple ne conduit à aucun composé observable.

Les cycles à 16 chaînons désirés sont des cycles présentant des unités 2-acyl phospholures. La démarche naturelle a donc été d'essayer de favoriser cette migration par ajout d'une base, pour que la formation du phospholure soit la force motrice de la réaction grâce à la séquence de réaction {shift [1,5]-déprotonation}. Cette séquence est réalisée classiquement en présence de base forte telle que le *tert*-butylate de potassium ou bien d'un phospholure tel que le DMPLi. Ces tentatives ont confirmé que les carbonyles en position 1 des phospholes sont notablement électrophiles : l'ajout de *tert*-butylate de potassium ou de DMPLi sur **7** libère le bis(phospholure) de départ **5-P-TBS** (observé en RMN ³¹P) (Schéma IV.8).

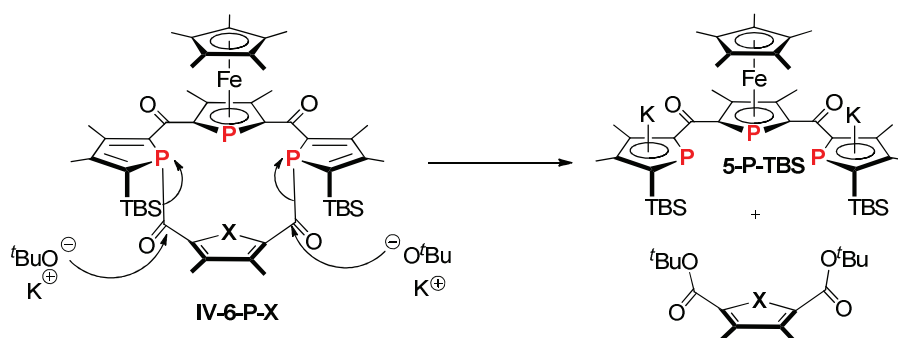


Schéma IV.8. Action d'une base sur IV-6-P-X.

Cette réactivité des 1-acyl-phospholes avec les nucléophiles avait déjà été suspectée,¹⁵ mais pas observée directement, car les 1-acyl-phospholes ne sont en général pas stables à température ambiante.

L'ajout d'une base afin de réaliser la séquence shift [1,5]-déprotonation, ne semble pas être la méthode adéquate.

b) Séquence double {fluorodésilylation- shift [1,5]}

Précédemment au sein du laboratoire, il a été montré pour des phospholes qu'une désilylation nucléophile (par exemple au fluorure) peut être apparentée à une déprotonation et cette méthode est connue pour générer des anions cyclopentadiénures.¹⁶ Afin de réaliser un macrocycle à 16 chaînons *bis*phospholure, la grande affinité du fluor pour le silicium nous a déjà permis de résoudre le problème de compétition entre l'ouverture du macrocycle à 14 chaînons par les bases (qui jouent le rôle de nucléophile) et le mécanisme de shift [1,5]/déprotonation souhaité.

L'extension du cycle pour chaque composé a alors été réalisée en présence de fluorure suivant une séquence double {fluorodésilylation-shift [1,5]} déjà décrit dans la synthèse des composés dérivés de **IV-6-P-P** (mélange KF / 18C6 (4 eq.) anhydre dans le toluène à 100 °C). Après 18 heures de réaction, on n'observe plus de macrocycle à 14 chaînons de départ et un précipité orangé se forme. Ces précipités sont quasiment insolubles dans le THF (et le toluène) mais solubles dans l'acétonitrile et le DMSO. Ils sont isolés par filtration après refroidissement de la solution de toluène, puis extraction à l'acétonitrile, qui permet d'éliminer l'excès de KF-18C6. Ainsi, les macrocycles à 16 chaînons **IV-7-P-P**, **IV-7-P-S**, **IV-7-P-C**, **IV-7-P-N** sont isolés avec de bons rendements de l'ordre de 40-50% sous forme de poudres sensibles à l'eau et à l'air (Schéma IV.9).

¹⁵ Duan, Z.; Donnadieu, B.; Mathey, F. *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 450.

¹⁶ Wessel, J.; Behrens, U.; Lork, E.; Mews, R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 443.

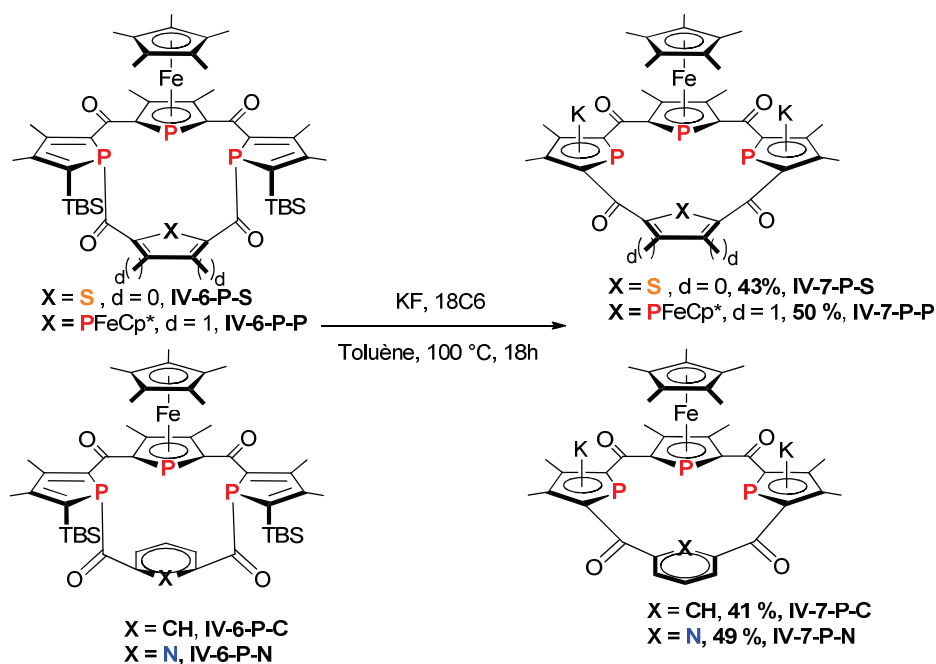


Schéma IV.9. Réaction d'extension des macrocycles de 14 chaînons à 16 chaînons.

En ce qui concerne le mécanisme de la réaction de double {fluorodésilylation- shift [1,5]}, un mécanisme simplifié a été proposé. L'ion fluor attaquerait l'atome de silicium des groupements TBS, puis après passage par une espèce pentavalente de silicium, le shift [1,5] serait alors possible créant la liaison C-CO et cassant la liaison P-CO (Schéma IV.10).

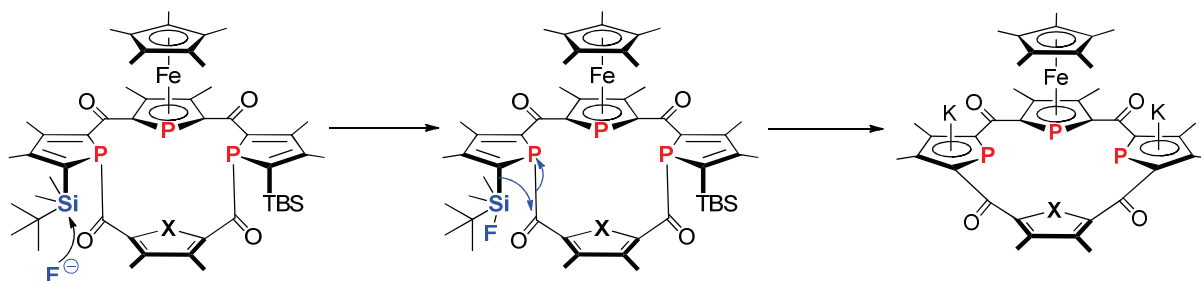


Schéma IV.10. Mécanisme simplifié postulé.

RMN ^{31}P (CD ₃ CN, ppm)	δ (P _{phosphoryl})	δ (P _{Fe})
IV-7-P-P trans	213.1 (t, J_{PP} = 131 Hz)	-55.8 (t, J_{PP} = 131 Hz)
IV-7-P-P cis	202.5 (t, J_{PP} = 107 Hz)	-32.8 (t, J_{PP} = 107 Hz)
IV-7-P-S	167.0 (d, J_{PP} = 109.0 Hz)	-25.0 (t, J_{PP} = 109.0 Hz)
IV-7-P-C	205.7 (d, J_{PP} = 120.3 Hz)	-25.4 (t, J_{PP} = 120.2 Hz)
IV-7-P-N	217.7 (d, J_{PP} = 113.0 Hz)	-25.6 (t, J_{PP} = 113.3 Hz)

Tableau IV.6. Déplacements chimiques en RMN ^{31}P dans le CD₃CN.

Les données RMN ^{31}P montrent que (Tableau IV.6) :

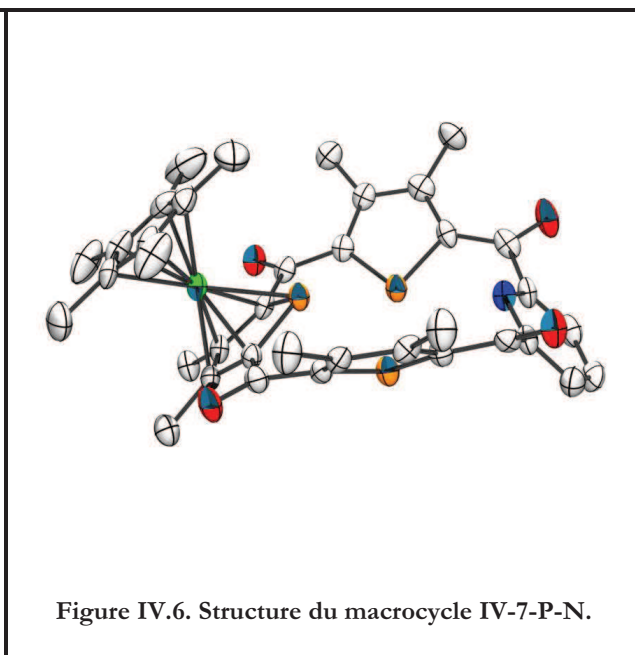
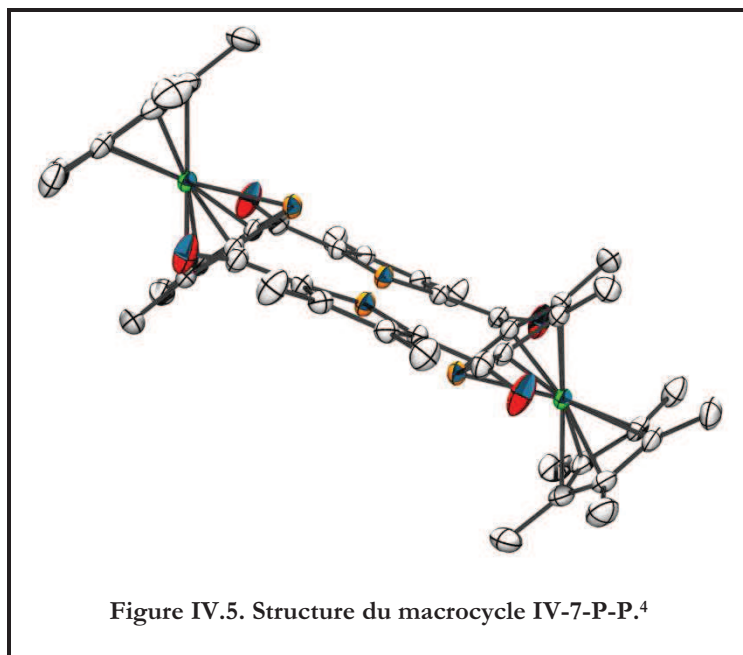
- La zone des *déplacements chimiques des atomes de phosphore des phospholures* est comprise pour les composés **IV-7-P-P**, **IV-7-P-C** et **IV-7-P-N** entre 202 et 217 ppm, ce qui correspond à des déplacements chimiques pour des 2,5-diacylphospholure.¹⁷
- Le composé **IV-7-P-S** montre à nouveau une particularité avec un déplacement chimique pour les phosphores des phospholures de 167 ppm.
- La zone des *déplacements chimiques des atomes de phosphore du phosphamétalloène* est comprise entre -25 et -56 ppm pour tous les composés.
- Il existe bien un *couplage* J_{pp} observable pour le composé **IV-7-P-S** de 109.0 Hz ce qui n'était pas le cas pour le composé à 14 chaînons correspondant.
- Les valeurs des couplages J_{pp} sont cohérentes entre elles et varient selon les composés entre 107 et 131 Hz.
- En RMN ^1H , les signaux correspondants aux méthyles blindés caractéristiques des groupements Me-Si ont disparu. En RMN ^{13}C , les signaux des carbonyles de l'isophthaloyl, de la pyridine et du thiophène apparaissent sous forme de doublets dans les macrocycles à 14 chaînons quelque soit l'unité cyclisante et de triplets dans les macrocycles à 16 chaînons quelque soit l'unité cyclisante. Ceci indique une interaction importante entre les deux noyaux ^{31}P latéraux dans les macrocycles à 16 chaînons. Ceci est cohérent avec la dégénérescence des phospholes du macrocycle et un couplage entre eux à travers l'espace assez important. Les données RMN sont donc en accord avec l'obtention du macrocycle à 16 chaînons présentant des phospholures.

2. Etude des structures RX

Des cristaux analysables par diffraction des rayons X des deux composés **IV-7-P-P trans**⁴ et **IV-7-P-N** ont été obtenus par cristallisation d'une solution saturée des composés dans l'acétonitrile à -30 °C (Figure IV.5, Figure IV.6).

Les cations potassium complexés par les éthers couronnes 18C6 ne se sont pas représentés sur les figures ci-dessous par souci de clarté. Il est à noter que le précipité brut des macrocycles à 16 chaînons incorpore un peu plus de deux 18C6 par molécule de macrocycle phosphoré (environ 2.5 d'après la RMN ^1H , donnée reproductible). Ceci pourrait s'expliquer puisqu'un 18C6 est en général insuffisant pour compléter totalement la sphère de coordination du potassium. La recristallisation dans l'acétonitrile permet d'éliminer cet excès d'éther couronne et obtenir un produit comportant deux 18C6 par molécule de macrocycle phosphoré.

¹⁷ Toullec, P.; Mathey, F. *Synlett* **2001**, 1977.



RX	IV-7-P-P	IV-7-P-N
P-P (Å)	3.697	3.811
P-X (Å)	4.948	4.514
(plan _{PFC} / plan _{phospholure})(°)	56.8	44.9
(plan _{Ar} / plan _{phospholure})(°)	56.7	62.7
(plan _{Ar} / plan _{PFC})(°)	0	84.5

Tableau IV.7. Quelques données des structures RX de IV-7-P-P et IV-7-P-N.

L'analyse par diffraction des rayons X montre que les structures des deux macrocycles dianioniques sont très différentes (Tableau IV.7) :

- *Taille de la cavité* : Les deux cavités possèdent des tailles permettant l'incorporation de métaux. La distance P-P pour le composé **IV-7-P-P** est de 3.7 Å et de 3.8 Å pour le composé pyridine **IV-7-P-N**. Ces distances sont comparables aux tailles de cavité dans les porphyrines (environ 4 Å).¹⁸
- *Structure du macrocycle dianionique IV-7-P-P* :
 - Les cycles phosphorés des deux unités phosphamétallocènes sont parfaitement parallèles (Angle (plan_{Ar} / plan_{PFC}) = 0°).
 - Les deux cycles phospholures sont parallèles.
 - L'angle formé par les deux plans (un plan contenant les cycles phospholures et un plan contenant les cycles phosphorés des phosphamétallocène) est de 56.7°.

¹⁸ a) *The Porphyrin Handbook*; Kadish, K. M., Smith, K. M. and Guillard, R., Eds.; Academic Press: San Diego, **2000**. b) *Handbook of Porphyrin Science*; Kadish, K. M., Smith, K. M. and Guillard, R Imperial College Press, **2011**.

- *Structure du macrocycle dianionique IV-7-P-N :*

- Le cycle phosphoré du phosphamétallocène n'est pas coplanaire avec les cycles phospholures (Angle ($\text{plan}_{\text{phospholure}} / \text{plan}_{\text{PFC}}$) = 44.9°).
- Le cycle pyridine n'est pas coplanaire avec les cycles phospholures (Angle ($\text{plan}_{\text{phospholure}} / \text{plan}_{\text{Ar}}$) = 62.7°).
- Les deux cycles phospholures ne sont pas coplanaires.
- L'angle formé par les plans contenant les cycles pyridine et le plan contenant le cycle phosphoré du phosphamétallocène est de 84.5° . Ces deux unités sont quasiment perpendiculaires.

Ces deux structures sont assez différentes mais permettent de penser toutes les deux que leur coordination est possible. Les atomes de phosphore possèdent un doublet orienté vers le centre du macrocycle ainsi que l'atome d'azote de la pyridine pour le composé **IV-7-P-N**.

De plus, grâce à son squelette flexible le macrocycle pourra s'adapter au métal, en coordonnant le métal dans le plan ou bien en dehors de ce plan.

IV. Alkylation : Synthèse des macrocycles [16]-calix-[1]phosphaferrocène-[2]phosphole-[1]hétérocycle

Du fait de la sensibilité à l'eau et à l'air des macrocycles dianioniques phospholures ainsi que de la tendance des anions phospholure à faire des complexes η^5 en présence de métaux mous, il paraissait intéressant d'utiliser des macrocycles apparentés contenant des phosphores tricoordinés, composés moins sensibles et utilisables facilement en coordination. L'introduction d'atomes de phosphore tricoordinés par alkylation pose le problème de l'inversion du phosphore. L'inversion des phospholes présentant des alkyles a été calculée par modélisation DFT, elle peut se réaliser à température ambiante.¹⁹ Ainsi, plusieurs diastéréoisomères du macrocycle²⁰ sont susceptibles de se former lors de l'alkylation mais aussi lors de la coordination du ligand alkylé macrocyclique final par fixation de la conformation lors de l'ajout du métal (cf V.).

Le même type de notation utilisée afin de décrire les macrocycles à 14 et 16 chaînons est à nouveau utilisée afin de décrire les macrocycles à 16 chaînons méthylés, [16]-calix-[1]phosphaferrocène-[2]phosphole-[1]hétérocycle, selon la notation suivante : **IV-8-P-X** (X = P, N, C, S, avec X étant l'atome particulier de l'unité cyclisante).

1. Synthèse et analyse RMN

L'alkylation a été réalisée en présence d'un excès d'agent alkylant tel que l'iodure de méthyle dans l'acétonitrile. Après 5 minutes de réaction, les macrocycles méthylés **IV-8-P-P**, **IV-8-P-S**, **IV-8-P-C**, **IV-8-P-N** sont obtenus comme des molécules diastéréoisomériquement pures selon la RMN ^{31}P avec de bons rendements de 80 % à 96 % (Schéma IV.11).

¹⁹ W. Egan, R. Tang, G. Zon, K. Mislow *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 6205.

²⁰ Gouygou, M.; Daran, J. C.; Robe, E. ; Ortega, C. *Comptes Rendus Chimie* **2010**, *13*, 1054.

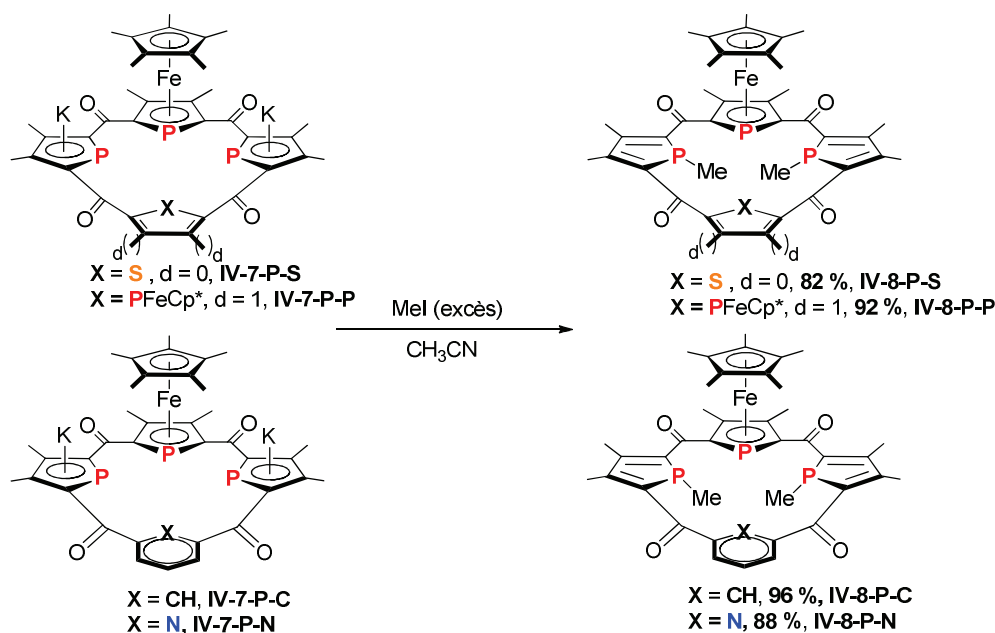


Schéma IV.11. Réaction de méthylation des macrocycles à 16 chaînons.

RMN ^{31}P (CD_2Cl_2 , ppm)	δ ($\text{P}_{\text{phosphole}}$)	δ (P_{Fe})
IV-8-P-P trans	6.9 (dd, $J_{pp} = 148.5 \text{ Hz}, 16.9 \text{ Hz}$)	-40.2 (t, $J_{pp} = 148.9 \text{ Hz}$), -47.8 (t, $J_{pp} = 16.9 \text{ Hz}$)
IV-8-P-S	16.9 (d, $J_{pp} = 133.5 \text{ Hz}$)	-33.4 (t, $J_{pp} = 133.6 \text{ Hz}$)
IV-8-P-C	10.0 (d, $J_{pp} = 138.0 \text{ Hz}$)	-33.4 (t, $J_{pp} = 138.0 \text{ Hz}$)
IV-8-P-N	8.0 (d, $J_{pp} = 136.1 \text{ Hz}$)	-33.3 (t, $J_{pp} = 136.1 \text{ Hz}$)

Tableau IV.8. Déplacements chimiques en RMN ^{31}P dans CD_2Cl_2 .

Les données RMN montrent que (Tableau IV.8) :

- La zone de déplacements chimiques des atomes de phosphore des phospholes équivalents est comprise entre 7 et 17 ppm pour tous les composés, ce qui correspond bien à des déplacements chimiques pour des unités phospholes.²¹
- La zone de déplacements chimiques des atomes de phosphore du phosphamétallocène est comprise entre -33 et -48 ppm pour tous les composés ce qui correspond à des déplacements chimiques pour des 2,5-diacylphosphamétallocène. Pour le composé **IV-8-P-P trans**, les deux phosphoferrocènes ne sont pas équivalents, ce qui impose une géométrie *méso* des phospholes.
- Les couplages entre les atomes de phosphore des phosphamétallocène et les phosphores des phospholes J_{pp} sont compris entre 133 et 149 Hz. Ces valeurs assez importantes impliquent que

²¹ Quin, L. D. *Phosphorus-Carbon Heterocyclic Chemistry: The rise of a new domain*; Ed. F. Mathey; Pergamon : Kidlington, 2001, p219.

les doublets resteraient à l'intérieur de la cavité ce qui est confirmé par les structures RX ci-dessous. Pour le composé **IV-8-P-trans**, deux couplages sont observés : un premier de 148.5 Hz et un deuxième de seulement 16.9 Hz avec le phosphore de « l'unité cyclisante ». Nous pouvons supposer d'après les structures décrites ci-dessous qu'une telle différence de couplage pourrait s'expliquer par une orientation *cis* des méthyles dans le composé **IV-8-P-P-trans**. La valeur des premiers couplages est cohérente avec les autres alors que celle ci est vraiment plus faible ce qui pourrait permettre un diagnostic de la position des méthyles selon la valeur des couplages.

- *Aucune trace du deuxième diastéréoisomère* n'a été observée sur les spectres RMN ^{31}P , ^1H , ^{13}C des composés méthylés ni à température ambiante pour chacun ni à basse température (-70°C) pour le composé **IV-8-P-N**. Une seule conformation est donc visible, malgré la faible énergie d'activation d'inversion des unités phospholes (16 kcal/mol).¹⁹

2. Etude des structures RX

Les cristaux de trois composés **IV-8-P-X** (**X = S, C, N**) ont été obtenus par diffusion gazeuse d'éther de pétrole dans une solution saturée des composés dans du dichlorométhane à température ambiante (Figure IV.7, Figure IV.8, Figure IV.9).

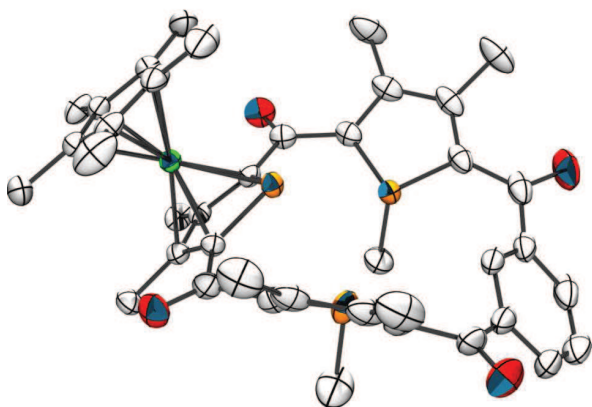


Figure IV.7. Structure du macrocycle IV-8-P-C.

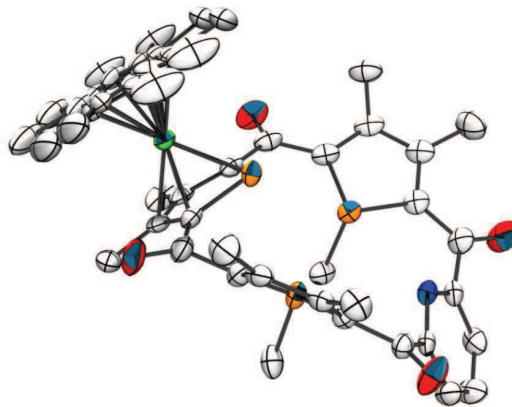


Figure IV.8. Structure du macrocycle IV-8-P-N.

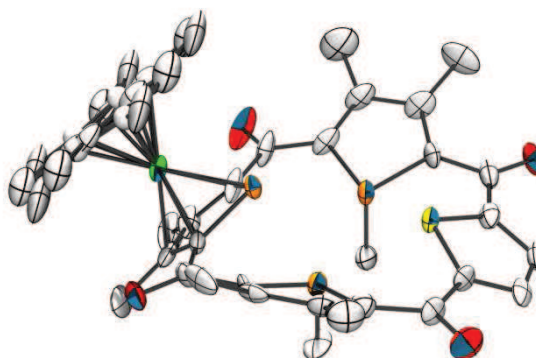


Figure IV.9. Structure du macrocycle IV-8-P-S.

	IV-8-P-C	IV-8-P-N	IV-8-P-S
P-P (Å)	3.675	3.492	3.874
P-X (Å)	4.867	4.988	4.097
(plan_{PFC} / plan_{phosphole})(°)	53.9	59.1	49.9
(plan_{Ar} / plan_{phosphole})(°)	48.7	60.4	36.8
(plan_{Ar} / plan_{PFC})(°)	87.7	82.7	67.5

Tableau IV.9. Quelques données des structures **RX** de **IV-8-P-X** (X=C, N, S).

L'analyse par diffraction des rayons X montre que les structures méthylées des trois composés sont très semblables (Tableau IV.9):

- *Taille de la cavité* : La distance entre les deux atomes de phosphore méthylés augmente du composé pyridine **IV-8-P-N** (3.492 Å) au composé isophtaloyle **IV-8-P-C** (3.675 Å) au composé thiophène **IV-8-P-S** (3.874 Å). Ce sont des distances suffisamment faibles pour permettre la coordination de métaux de manière bidente mais aussi suffisamment élevées afin de permettre l'incorporation de métaux au centre du macrocycle.
- *Structure non coplanaire {unités phospholes / phosphoferrocène / unités cyclisantes}* :
 - les unités phospholes ne sont pas coplanaire avec les unités phosphamétalloènes et pyridine/isophtaloyle. En effet, l'angle entre le plan d'une unité phosphole et le plan contenant le cycle phosphoré du phosphamétalloène est de 53.9° pour le composé isophtaloyle **IV-8-P-C**, de 59.1° pour le composé pyridine **IV-8-P-N** et de 49.9° pour le composé thiophène **IV-8-P-S**. De même, l'angle entre le plan d'une unité phosphole et la plan contenant le cycle aromatique est de 48.7° pour le composé isophtaloyle **IV-8-P-C**, de 60.4° pour le composé pyridine **IV-8-P-N** et de 36.8° pour le composé thiophène **IV-8-P-S**.
 - les groupements isophtaloyle et pyridine sont quasiment perpendiculaires au plan contenant le cycle phosphoré du phosphamétalloène : 87.7° pour le composé isophtaloyle **IV-8-P-C** (Figure IV.10), 82.7° pour le composé pyridine **IV-8-P-N** (Figure IV.11) tandis que dans le composé thiophène **IV-8-P-S**, les unités thiophène et phosphoferrocène ont entre elles un angle plus faible de 67.5° (Figure IV.12).

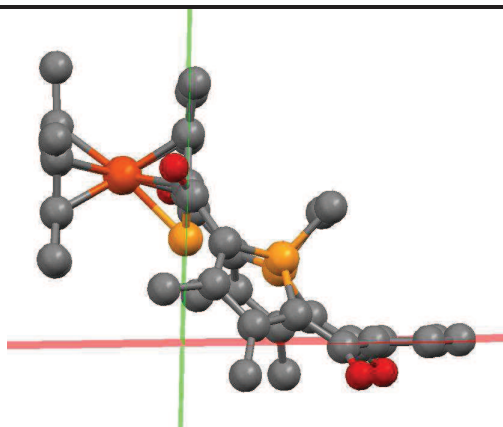


Figure IV.10. Orientation des unités phosphaferrrocène et isophthaloyole du ligand libre IV-8-P-C

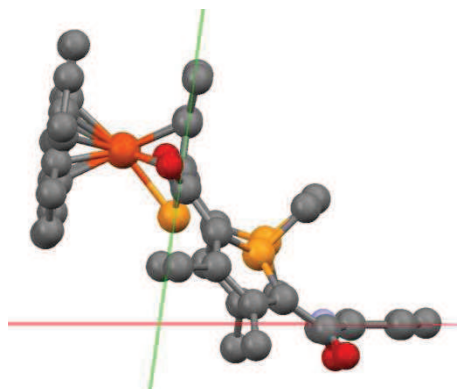


Figure IV.11. Orientation des unités phosphaferrrocène et pyridine du ligand libre IV-8-P-N

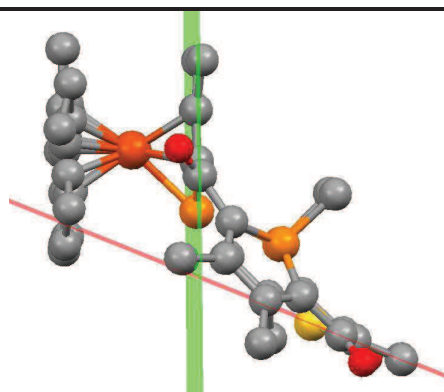


Figure IV.12. Orientation des unités phosphaferrrocène et thiophène du ligand libre IV-8-P-S

Ces trois structures sont extrêmement semblables et permettent de penser que leur coordination est possible puisque les atomes de phosphore possèdent leur doublet orienté vers le centre du macrocycle. L'atome d'azote de la pyridine, l'atome de carbone de l'isophthaloyl et de soufre du thiophène sont de même orientés vers le centre de la cavité. La présence en position *trans* de deux unités phospholes permet d'espérer qu'une chélation puisse exister et ainsi placer le métal au centre de la cavité par effet chélate. Par ailleurs, la flexibilité des ligands est observable par les différentes orientations de l'hétérocycle. Ainsi, grâce au squelette flexible du macrocycle, celui-ci pourra s'adapter au métal, en coordonnant le métal dans le plan du macrocycle ou bien en dehors du plan du macrocycle.

3. Etude par électrochimie des ligands bisphospholes délocalisés IV-8-P-X

Nous avons décidé alors d'étudier l'activité rédox des ligands méthyles synthétisés tel que nous l'avions présenté dans l'introduction à cette partie. Des expériences de voltamétrie cyclique ont été réalisées afin d'évaluer les potentiels et la réversibilité des processus de réduction et d'oxydation des ligands libres **IV-8-P-X**.

La voltamétrie cyclique des ligands libres **IV-8-P-S**, **IV-8-P-C**, **IV-8-P-N** a été réalisée en utilisant un potentiostat/galvanostat Vestastat avec un montage à trois électrodes : une électrode d'or (électrode de travail), un fil de platine (contre-électrode) et une électrode au calomel (électrode de référence (ECS)). Les mesures ont été réalisées dans le THF avec une concentration de $2 \cdot 10^{-3}$ mol/L pour les ligands. L'électrolyte utilisé est le $N(n\text{-Bu})_4\text{BF}_4$ ($c = 0.12$ mol/L). Les voltamogrammes ont été enregistrés à 50mV/s. On corrige les valeurs par rapport à ECS avec le potentiel de référence Fc/Fc^+ (510 mV/ECS) (Tableau IV.10) afin d'avoir des résultats comparables aux données de la littérature.²⁴

Afin de visualiser l'effet du ligand macrocyclique sur la chimie rédox et attribuer les processus électrochimiques liés à la partie phosphaferrrocène, la voltamétrie cyclique du composé 2,5-dibenzoyl-phosphaferrrocène **IV-9** a également été réalisée (Schéma IV.12).

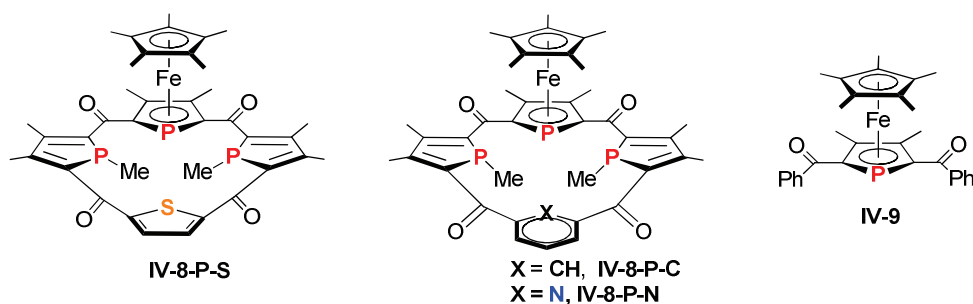


Schéma IV.12. Composés mesurés en voltamétrie cyclique.

E (V) (vs ECS)	E _{Ox}	E _{Red1}	E _{Red2}	E _{Red3}	E _{Red4}
IV-8-P-N	0.79	-1.09 (rev)	-1.34 (rev)	-1.77	-2.08
IV-8-P-C	0.81	-1.11 (rev)	-1.40 (rev)	-1.77	-2.07
IV-8-P-S	0.79	-1.03 (rev)	-1.30 (rev)	-1.73	-1.98
IV-9	0.84	-	-	-1.85	-2.09
E (V) (vs Fc/Fc ⁺)	E _{Ox}	E _{Red1}	E _{Red2}	E _{Red3}	E _{Red4}
IV-8-P-N	0.231	-1.65 (rev)	-1.90 (rev)	-2.33	-2.64
IV-8-P-C	0.250	-1.67 (rev)	-1.96 (rev)	-2.33	-2.63
IV-8-P-S	0.230	-1.59 (rev)	-1.86 (rev)	-2.29	-2.54
IV-9	0.276	-	-	-2.41	-2.65

Tableau IV.10. Données obtenues par voltamétrie cyclique (vitesse = 0.05 V/s) dans le THF (électrodes : or / calomel saturé / platine).

Dans le cas du phosphaferrrocène substitué **IV-9** par deux groupements benzoyle en 2 et 5, on obtient une vague d'oxydation réversible dont les valeurs sont cohérentes avec celles

obtenues par Roman²² sur le composé analogue sans groupement benzoyle en position 2,5. Les deux réductions qui ont des potentiels plus positifs que les potentiels habituellement observés (vers -2.1 V/-2.6 V vs ECS)²³ reflètent la présence du groupement benzoyle comme groupement électroattracteur.

Dans les conditions utilisées, les voltamogrammes des macrocycles se présentent sous la forme de 5 vagues : une vague en oxydation et quatre en réduction. La vague d'oxydation réversible se situe à environ 0.2 V (vs Fc/Fc⁺) et les deux vagues de réduction les plus basses en potentiels irréversibles (à environ -2.3 V et -2.6 V (vs Fc/Fc⁺)) sont attribuées au groupement phosphoferrocène du macrocycle après comparaison avec les valeurs du phosphoferrocène test.

Les deux vagues de réduction vers environ -1.6 V et -1.9 V (vs Fc/Fc⁺) sont réversibles et attribuées au reste du macrocycle. Ainsi, la première vague correspondrait à la réduction sur la partie A du macrocycle ; cette perturbation rendant légèrement plus difficile la deuxième vague de réduction correspondant à la réduction sur la partie B. L'existence de ces deux vagues à des potentiels proches serait cohérente avec l'existence de deux parties distinctes dans le macrocycle séparées par des « interrupteurs » de la conjugaison (Schéma IV.13).

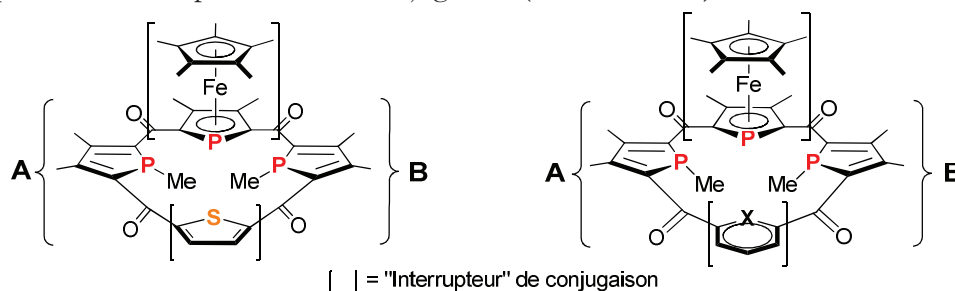


Schéma IV.13. Schéma IV. des interrupteurs de conjugaison proposés.

La comparaison des valeurs de chaque ligand pour les potentiels E_{red1} et E_{red2} (Tableau IV.11) montre que le composé thiophène est légèrement plus facilement réductible que le composé pyridine puis que le composé isophtaloyle. Ceci peut, peut-être, s'expliquer par une meilleure conjugaison dans le cas du composé thiophène.

²² Roman, E. ; Leiva, A. M.; Casasempere M. A. ; Charrier, C. ; Mathey, F. ; Garland, M. T.; Le Marouille, J. -Y. *J. Organomet. Chem.* **1986**, 309, 323.

²³ Carmichael, D.; Mathey, F. *Topics in Current Chemistry* **2002**, 220, 27.

E (V) (vs Fc/Fc ⁺)	E _{Red1}	E _{Red2}
IV-8-P-N	-1.65 (rev)	-1.90 (rev)
IV-8-P-C	-1.67 (rev)	-1.96 (rev)
IV-8-P-S	-1.59 (rev)	-1.86 (rev)
benzophénone ²⁴	-2.30 (rev)	
TPP ²⁵	-1.73	-2.06
IV-12-N ²⁵	-1.51	-1.74
IV-12-S ²⁵	-1.36	-1.56
IV-13-N ²⁵	-1.56	-1.92
IV-13-S ²⁵	-1.43	-1.77

Tableau IV.11. Données électrochimiques obtenues et comparées dans le THF.

Le produit **IV-8-P-N** est réduit à des potentiels de -1.65 V et -1.90 V, **IV-8-P-C** à -1.67 V et -1.96 V et enfin **IV-8-P-S** à -1.59 V et -1.86 V (vs Fc/Fc⁺). Ces composés sont plus facilement réductibles que des composés analogues (Tableau IV.11, Schéma IV.14) tels que la benzophénone²⁴ (-2.30 V), **TPP** (tétraphénylporphyrine)²⁵ (-1.73 V et -2.06 V), et plus difficiles à réduire que **IV-12-N** (-1.51 V et -1.74 V), **IV-12-S** (-1.36 V et -1.56 V), **IV-13-N** (-1.56 V et -1.92 V), **IV-13-S** (-1.43 V et -1.77 V). Matano et al. ont réalisé des études électrochimiques sur des composés porphyriniques présentant des groupements thiophène, pyrrole, et phosphole. En ce qui concerne les processus de réduction, deux processus de réduction quasi-réversibles interviennent sur ces systèmes : **IV-12-N** et **IV-12-S** se réduisent avec des potentiels E_{red1} respectivement de -1.51 V et -1.36 V (vs Fc/Fc⁺), tandis que pour les composés **IV-13-N** et **IV-13-S** ces potentiels E_{red1} sont bien plus importants avec respectivement -1.56 V et -1.43 V (vs Fc/Fc⁺).²⁵ Ainsi l'introduction d'une unité phosphole semble bien jouer un rôle en facilitant la réduction du macrocycle. Par ailleurs, on constate en comparant les composés **IV-12-N**, **IV-12-S** et **IV-8-P-N**, **IV-8-P-S** que les évolutions des potentiels de réduction en fonction de l'hétéroatome sont cohérentes avec un potentiel E_{red1} qui augmente de l'azote au soufre (E_{IV-12-N} = -1.51 V > E_{IV-12-S} = -1.36 V // E_{IV-8-P-N} = -1.65 V > E_{IV-8-P-S} = -1.59 V). Par conséquent, la combinaison au sein du macrocycle d'une unité phosphorée et d'une unité soufrée semble permettre l'augmentation de la réductibilité du macrocycle.

La grande réversibilité obtenue dans le cas des macrocycles **IV-8-P-N**, **IV-8-P-C**, **IV-8-P-S** est intéressante. Si on compare les processus électrochimiques des unités phospholes libres avec nos ligands (Tableau IV.11, Schéma IV.14), les processus de réduction des ligands phospholes libres sont irréversibles par exemple pour les trois bithiophène-fused benzo[c]phospholes **IV-10**²⁶ avec des potentiels de réduction -2.1 V et -2.35 V (vs Fc/Fc⁺) ou encore pour les composés 2,5-dihétéroaryl- ou bien 2,5-aryl-phospholes **IV-11** (-2.45 V (vs Fc/Fc⁺))²⁷ ci-dessous. Tandis que dans le cas de nos ligands phospholes macrocycliques, les deux processus sont bien réversibles avec des potentiels entre -1.6 et -1.9 V (vs Fc/Fc⁺).

²⁴ Connelly, N. G.; Geiger, W. E. *Chem. Rev.* **1996**, 96, 877.

²⁵ Nakabuchi, T.; Nakashima, M.; Fujishige, S.; Nakano, H.; Matano, Y.; Imahori, H. *J. Org. Chem.* **2010**, 75, 375.

²⁶ Miyajima, T.; Matano, Y.; Imahori, H. *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 255.

²⁷ a) Hay, C.; Hissler, M.; Fischmeister, C.; Rault-Berthelot, J.; Toupet, L.; Nyulaszi, L.; Réau, R. *Chem. Eur. J.* **2001**, 19, 4222. b) Baumgartner, T.; Réau, R. *Chem. Rev.* **2006**, 106, 4681.

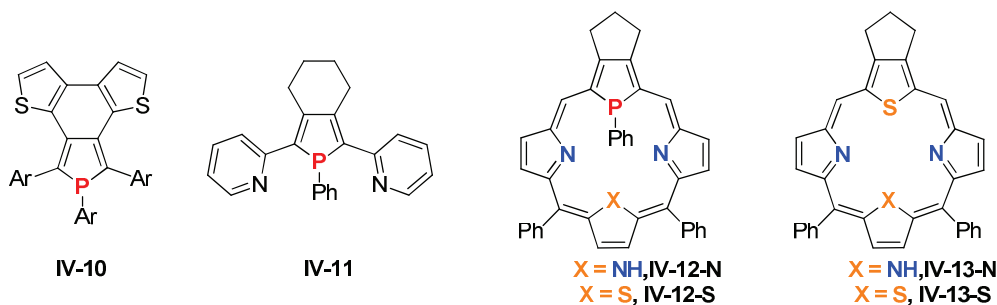


Schéma IV.14. Exemples de phospholes et porphyrines étudiées par électrochimie.

Les macrocycles synthétisés semblent posséder des propriétés électrochimiques et de réactivité intéressantes à développer. Notons que l'introduction d'un électron sur des unités phospholes simples donne lieu à des radicaux anions fragiles qui évoluent rapidement pour donner des anions phospholures, par un clivage de la liaison P-R extracyclique. Si les études à -80°C montrent que le radical anion a une certaine stabilité, de multiples études électrochimiques dans l'équipe de Réau montrent une irréversibilité de réduction sur les phospholes.²⁷ Matano et al. montrent également une certaine irréversibilité dans les cas des phosphaporphyrines **IV-12-N** et **IV-12-S**.²⁶ Le seul cas de réduction réversible avec des phospholes semble être le cas d'un phosphole synthétisé par Ogasawara²⁸ dans lequel la stabilité du radical cation est due aux groupements binaphtyles en position 2,5 qui localisent le radical formé. Les macrocycles décrits ici, quant à eux, possèdent deux réductions réversibles, ce qui implique donc qu'aucune liaison P-R n'est clivée. Ces ligands semblent donner accès à une chimie particulière ouvrant la voie à de nouveaux composés phosphorés rédox actifs.

²⁸ Ogasawara, M.; Ito, A.; Yoshida, K.; Hayashi, T. *Organometallics* **2006**, 25, 2715.

V. Coordination des ligands macrocycliques bisphospholes : [16]-calix-[1]phosphaferrocène-[2]phosphole-[1]hétérocycle

La chimie de coordination des porphyrines est une chimie visant à contraindre le métal à s'insérer dans la cavité à des degrés d'oxydation variés et parfois inhabituels. L'équipe de Matano a réussi à insérer des métaux tels que le Pt(II) au sein de ligand [P-N₂-S]-porphyrine. Tandis que la coordination du ligand correspondant non conjugué [P-N₂-S]-calixpyrrole de l'équipe de Matano n'a pas permis la chélation à l'intérieur de la cavité de métaux tels que Au(I) ou encore Pt(II) (cf chapitre III.). Une coordination monodente extracyclique est observée sur l'unité phosphole.

Afin de comprendre un peu plus les propriétés de coordination des macrocycles synthétisés [16]-calix-[2]phosphole conjugués présentant deux unités phospholes en *trans* l'une de l'autre, nous avons décidé de choisir des métaux possédant des propriétés de coordination distinctes. L'argent est un métal dont les interactions métal-phosphine sont assez faibles tandis que le platine est un métal qui, à l'opposé, se lie très fortement au ligand phosphoré. Tous les deux ont un spin de 1/2 qui facilite l'analyse de leur interaction avec les phosphores en RMN ³¹P. La présence en position *trans* de deux unités phosphole permet d'espérer qu'une chélation puisse exister et ainsi placer le métal au centre de la cavité par effet chélate. Comme les ligands phosphole devraient s'inverser, le problème potentiel de la formation de plusieurs diastéréoisomères est toujours actuel.

1. Coordination des macrocycles azoté et carboné avec l'argent (I)

a) Synthèse et structure RX

Les ligands analogues **IV-8-P-C** et **IV-8-P-N** sont placés dans le dichlorométhane en présence d'un équivalent de précurseur AgBF₄ (Schéma IV.15).

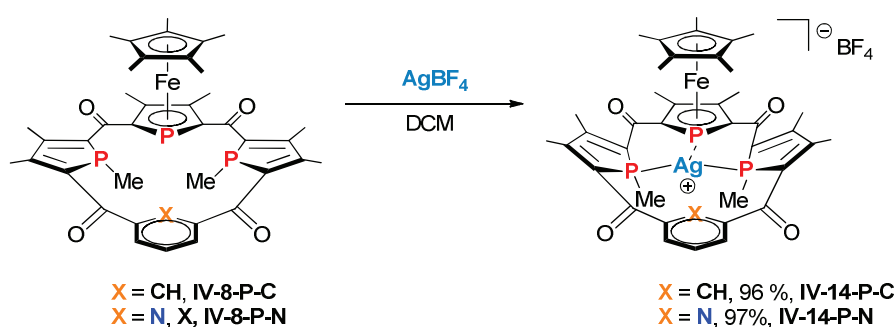


Schéma IV.15. Coordination avec l'argent (I).

Des cristaux analysables par diffraction des rayons X de **IV-14-P-C** et **IV-14-P-N** ont été obtenus par diffusion gazeuse d'éther de pétrole dans une solution saturée des composés **IV-14-P-C** et **IV-14-P-N** dans le dichlorométhane (Figure IV.13, Figure IV.14, Figure IV.15, Tableau IV.12). Un unique produit est obtenu pour chaque complexe après cristallisation avec environ 95% de rendement.

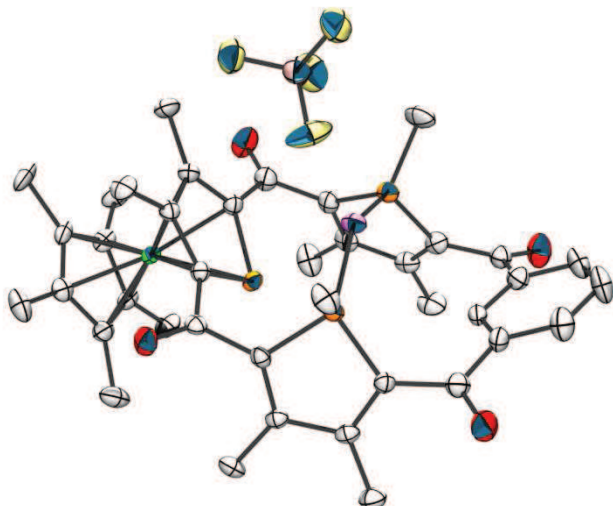


Figure IV.13. Structure du macrocycle IV-14-P-C.

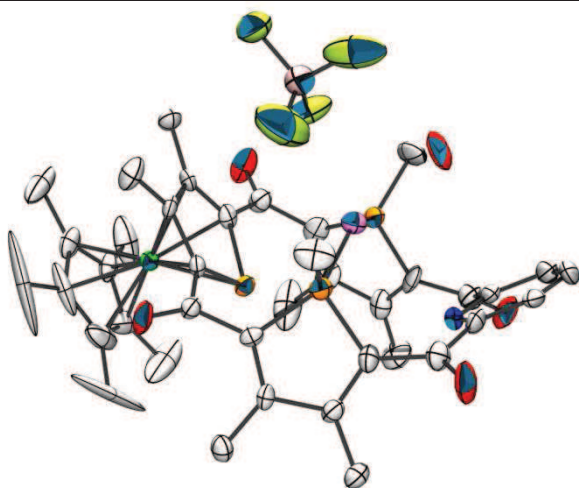


Figure IV.14. Structure du macrocycle IV-14-P-Na

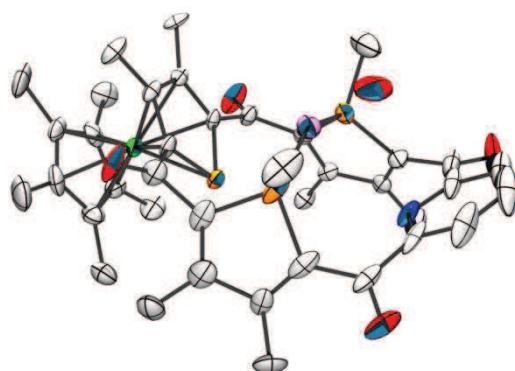


Figure IV.15. Structure du macrocycle IV-14-P-Nb

RX	IV-8-P-C	IV-8-P-N	IV-14-P-C	IV-14-P-Na	IV-14-P-Nb	IV-15-P-C	IV-15-P-N
M-P1 (Å)	-	-	2.397	2.405	2.368	-	-
M-P2 (Å)	-	-	2.409	2.380	2.354	-	-
M-P _{FeP} (Å)	-	-	2.916	3.148	2.996	-	-
P1-M-P2 (°)	-	-	148.5	145.1	149.7	-	-
PMe1/cycle (°)	50.61	60.86	72.55	74.98	75.90	64.52	67.44
PMe2/cycle (°)	57.56	52.17	75.89	75.99	73.70	87.92	72.45
PMe1/PMe2 (°)	69.91	66.40	43.65	45.85	45.26	27.58	17.23
FeP/cycle(°)	87.22	82.10	78.17	83.35	83.46	74.95	34.13

Tableau IV.12. Comparaison des données obtenues des structures RX des ligands libres et coordonnés avec l'argent(I) et le platine(II).

Les composés **IV-14-P-C** et **IV-14-P-N** cristallisés présentent une maille incluant deux molécules. Pour le composé **IV-14-P-C**, les deux molécules sont chimiquement identiques et la

comparaison de deux structures de cette même maille donne une indication de l'incertitude sur les mesures des angles. On peut noter qu'il existe une différence de 1.6° entre les plans médians phosphoferrocène et isophtalyole des deux molécules et de 4° entre les deux plans médians des phospholes P méthylés ce qui présage d'une certaine flexibilité au sein du macrocycle.

Pour le composé **IV-14-P-N**, deux molécules distinctes chimiquement mais de géométrie très proche (cf ci dessous) sont présentes dans la même maille. Une des molécules possède le métal Ag(I) lié uniquement à une molécule d'eau (le contre-ion étant non liant) **IV-14-P-Nb** et pour l'autre le métal Ag(I) est lié à la fois à une molécule d'eau et au contre-ion BF_4 par un atome de fluor **IV-14-P-Na**.

Comme nous allons détailler ci-dessous, les complexes **IV-14-P-C** et **IV-14-P-N** montrent une coordination intracyclique de l'argent par les phospholes sans réelle modification de la géométrie globale du ligand chélatant et sans inversion du stéréocentre du phosphole.

- Comparaison des deux structures des ligands libres **IV-8-P-C** et **IV-8-P-N** et complexes **IV-14-P-C** et **IV-14-P-N** (Tableau IV.12)

La conformation du ligand libre observée par analyse de rayons X est conservée dans les deux complexes de coordination. L'introduction de l'argent modifie peu la géométrie initiale du ligand libre. Ceci peut être visualisé sur les Figure IV.16 à Figure IV.20.

- L'angle entre le plan médian du phosphoferrocène et le plan de l'unité cyclisante est de 87.2° dans le ligand libre (**IV-8-P-C**) et de 78.1° dans le complexe **IV-14-P-C**, de 82.1° dans le ligand libre (**IV-8-P-N**) et de 83.3° dans **IV-14-P-Na** et 83.5° dans **IV-14-P-Nb**. Ce léger basculement permet simplement d'accommoder la géométrie autour de l'argent de façon trigonale. Ainsi, l'orientation relative entre le phosphoferrocène et l'unité cyclisante (isophtaloyle ou pyridine) est inchangée lors de la coordination (Figure IV.16, Figure IV.17, Figure IV.18, Figure IV.19, Figure IV.20).

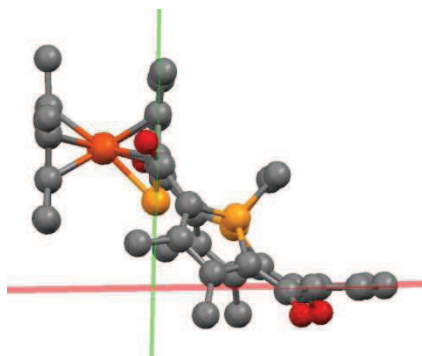


Figure IV.16. Orientation des unités phosphaferrrocène et isophthaloyl du ligand libre IV-8-P-C

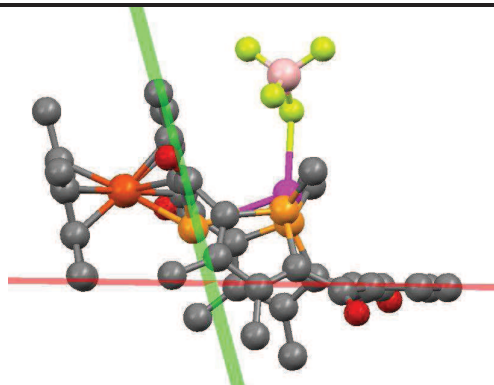


Figure IV.17. Orientation des unités phosphaferrrocène et isophthaloyl du composé IV-14-P-C

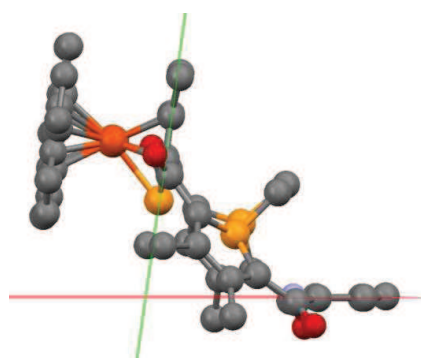


Figure IV.18. Orientation des unités phosphaferrrocène et pyridine du ligand libre IV-8-P-N

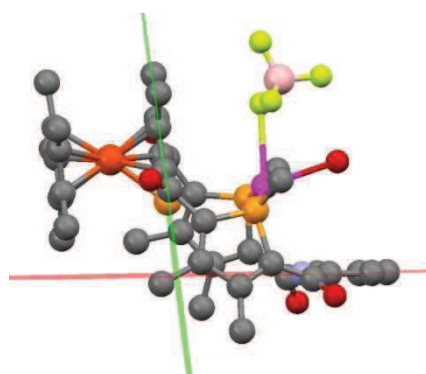


Figure IV.19. Orientation des unités phosphaferrrocène et pyridine du composé IV-14-P-Na

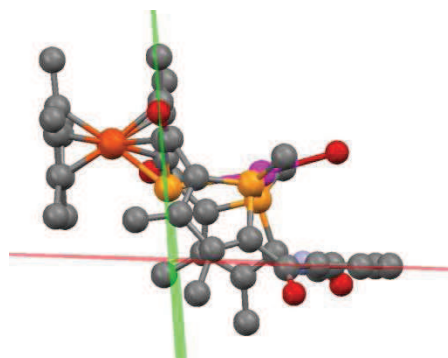


Figure IV.20. Orientation des unités phosphaferrrocène et pyridine du composé IV-14-P-Nb

- un léger rapprochement vers le centre de la cavité des deux unités phospholes par un mouvement de rotation autour des liaisons C-CO est observable dans le cas des complexes **IV-14-P-C**, **IV-14-P-Na** et **IV-14-P-Nb** afin d'orienter les paires libres des phosphores vers l'argent. L'angle entre les plans des deux phospholes est assez peu changé par la coordination en passant de 69.9° dans le ligand libre (**IV-8-P-C**) à 43.6° au sein du complexe **IV-14-P-C** et de 66.4° dans le ligand libre (**IV-8-P-N**) à 45.8° au sein

du complexe **IV-14-P-Na** et 45.3° pour le complexe **IV-14-P-Nb** (Figure IV.21, Figure IV.22, Figure IV.23, Figure IV.24, Figure IV.25).

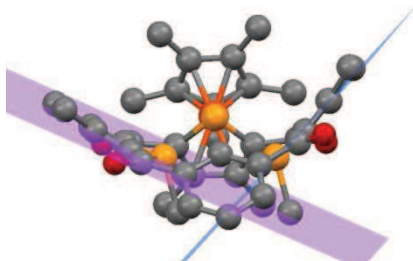


Figure IV.21. Orientation des unités phospholes du ligand libre IV-8-P-C

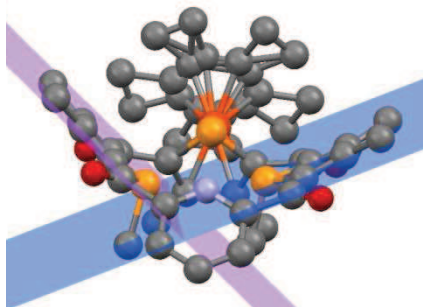


Figure IV.23. Orientation des unités phospholes du ligand libre IV-8-P-N

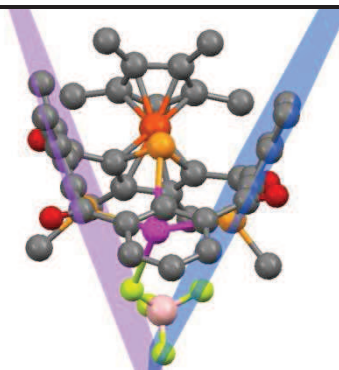


Figure IV.22. Orientation des unités phospholes du composé IV-14-P-C

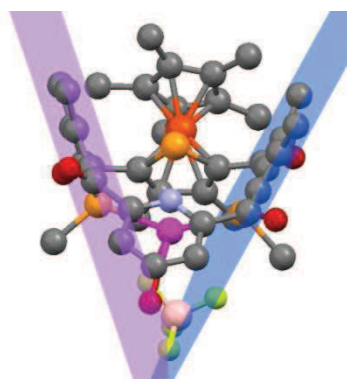


Figure IV.24. Orientation des unités phospholes du composé IV-14-P-Na

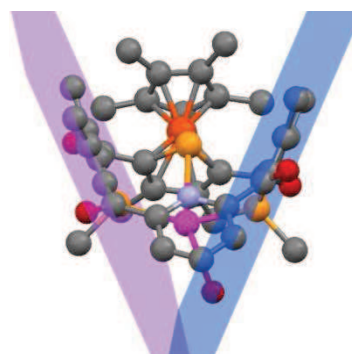


Figure IV.25. Orientation des unités phospholes du composé IV-14-P-Nb

- Il est important de noter que la comparaison des structures des ligands libres et complexés montre qu'il n'y a *pas d'inversion* de l'atome de phosphore des unités phospholes dans le complexes **IV-14-P-C**, **IV-14-P-Na** et **IV-14-P-Nb** par rapport au ligand libre (Figure IV.22, Figure IV.24, Figure IV.25). Le métal s'insère dans la cavité en modifiant légèrement la géométrie du ligand libre par simple rotation essentiellement

des unités phospholes. Ceci montre bien la flexibilité et adaptabilité des ligands synthétisés.

- Coordination : angle de morsure

- *L'argent (I) est coordonné au centre des deux macrocycles.* Le métal est chélaté par les phosphores des phospholes. Les longueurs de liaisons et les angles intramacrocycliques et les orientations relatives de chaque unité sont semblables entre les structures des complexes **IV-14-P-C** et **IV-14-P-N**.
- Les *angles de morsure* observés dans ces deux complexes montrent que les ligands porphyrinogènes peuvent bien se comporter comme des ligands essentiellement bis(phosphole) à grand angle de morsure ; le phosphore du phosphoferrocène n'est que faiblement lié d'après les données RMN (couplage $J_{P_{ag}}$ faible). Les angles $\langle P_{phosphole}-Ag-P_{phosphole} \rangle$ sont de 148.5° pour le complexe **IV-14-P-C** et de 145.1° (**IV-14-P-Na**) et 149.7° (**IV-14-P-Nb**) pour les deux molécules de **IV-14-P-N** présentes dans la maille. Ces angles de morsures sont semblables pour les deux complexes et montrent la capacité de ces ligands multifonctionnels à chélater des métaux par les deux phosphores des phospholes.

Les données obtenues avec les complexes d'argent peuvent être comparées à divers complexes d'argent macrocycliques comprenant des diphosphines chélates synthétisés par l'équipe de Matt (Figure IV.26)²⁹ ; les angles de morsure sont dans la même gamme d'angles avec des angles $\langle P-Ag-P \rangle$ entre 138.8° pour le composé diphosphine-calix[4]arène et 149.8° pour le complexe **IV-14-P-Nb**.

Les complexes que nous avons synthétisés (**IV-14-P-C** et **IV-14-P-N**) présentent tout deux des angles de morsure plus importants que les composés de type diphosphine calixarène et cyclodextrine.

- Les *longueurs de liaisons* $P_{phosphole}-Ag$ sont comprises entre 2.35 \AA - 2.4 \AA et sont cohérentes avec des valeurs classiques de distances phosphore-argent.³⁰ En ce qui concerne la *distance* $P_{phosphoferrocène}-Ag$, cette distance est trop importante (environ 3 \AA) pour que l'on puisse raisonnablement la considérer comme une liaison (Figure IV.26).^{30,31,32}

²⁹ a) Armspach, D.; Matt, D.; Porters, L.; Gramage - Doria, R.; Jones, P.; Toupet, L. *Polyhedron*, **2011**, *30*, 573. b) Gramage- Doria, R.; Armspach, D.; Matt, D.; Toupet, L. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, 1554. c) Sameni, S.; Jeunesse, C.; Awada, M.; Matt, D.; Welter, R. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2010**, 4917.

³⁰ Une étude statistique sur la base de données de CCDC au 26/07/2011 des longueurs des distances P-Ag : sur 4362 structures trouvées, la valeur moyenne de la longueur des liaisons P-Ag est de 2.449 \AA avec un écart-type de 0.070 .

³¹ La distance entre l'atome d'argent et le plan moyen des 6 atomes $\{P_{phosphole}, C_\beta, C_\beta, P_{phosphole}, C_\beta, C_\beta\}$ est de 0.011 \AA , ainsi nous pouvons raisonnablement dire que le phosphamétallocène n'est pas lié à l'argent.

³² a) Schindler, A.; Zabel, M.; Nixon, J. F.; Scheer, M. Z. *Naturforsch. Teil B* **2009**, *64*, 11. b) Atwood, D. A.; Cowley, A. H.; Dennis, S. M. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1527. ($d(P_{phosphametalocène}-Ag) = 2.51 \text{ \AA}$)

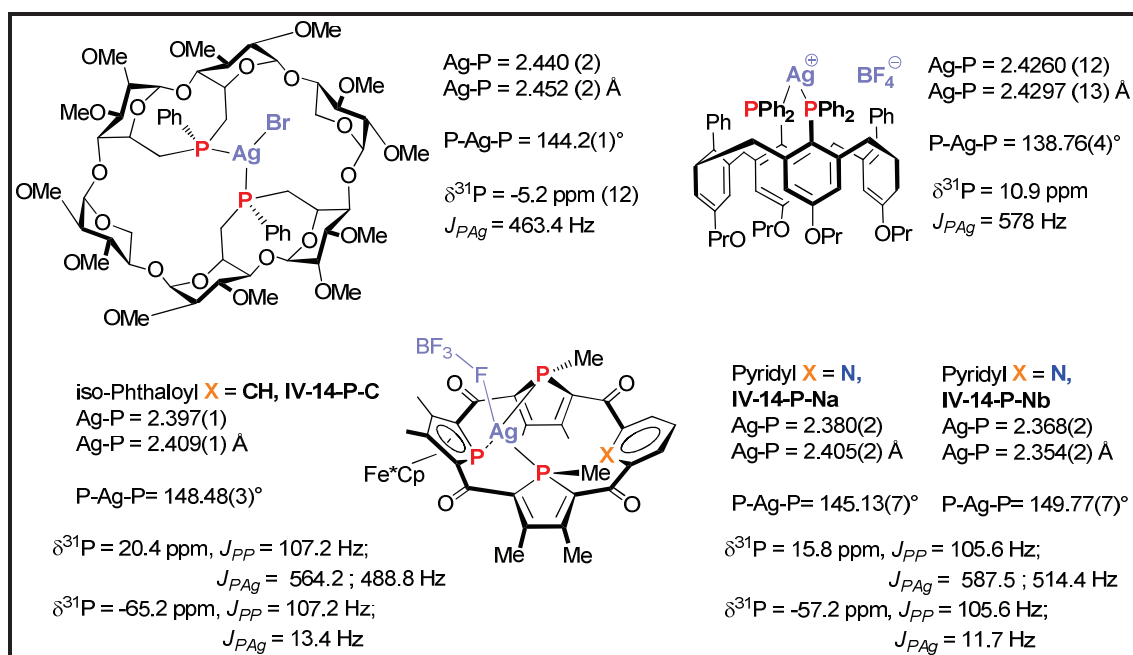


Figure IV.26. Comparaison de divers complexes d'argent présentant un ligand macrocyclique diphosphine chélates.

Le métal Ag(I) est un métal qui ne se fixe que faiblement avec des ligands phosphorés.³³ Le complexe pourrait évoluer vers le complexe le plus stable thermodynamiquement par complexation et décomplexation successives. Par conséquent, les complexes obtenus sont probablement les complexes de coordination thermodynamiquement favorisés.

Ceci a été étudié par un suivi RMN ^{31}P .

b) Analyse et suivi RMN

Après 12 heures de réaction, les spectres RMN ^{31}P des deux mélanges réactionnels ne montrent l'existence que de signaux en forme de bosses uniquement dans les zones des produits d'arrivée et aucun signal bien défini. Après contrôle par RMN ^{31}P après 2 jours de réaction, on constate l'apparition de signaux mettant en évidence une coordination à l'argent par des signaux RMN caractéristiques (Figure IV.27, Tableau IV.13). Cette lenteur d'évolution pourrait s'expliquer par la nature du métal impliqué. En effet, les interactions argent-ligand phosphoré ne sont que des interactions faibles. Le produit thermodynamique peut donc se former très progressivement.

Après cristallisation, le produit récupéré (environ 95 %) est alors placé dans le dichlorométhane. Le spectre RMN ^{31}P montre la présence d'un unique complexe en solution. L'analyse RMN des cristaux corrobore ainsi les structures RX obtenues précédemment. La réaction de complexation est donc bien une réaction fortement diastéréosélective.

³³ L'énergie de la liaison Ag-P est de 159.0 kJ/mol et 160.4 kJ/mol respectivement dans les complexes AgPH_3^+ et $\text{Ag}(\text{PH}_3)_2^+$: Schwerdtfeger, P. ; Hermann, H. L. ; Schmidbaur, H. *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 1334.

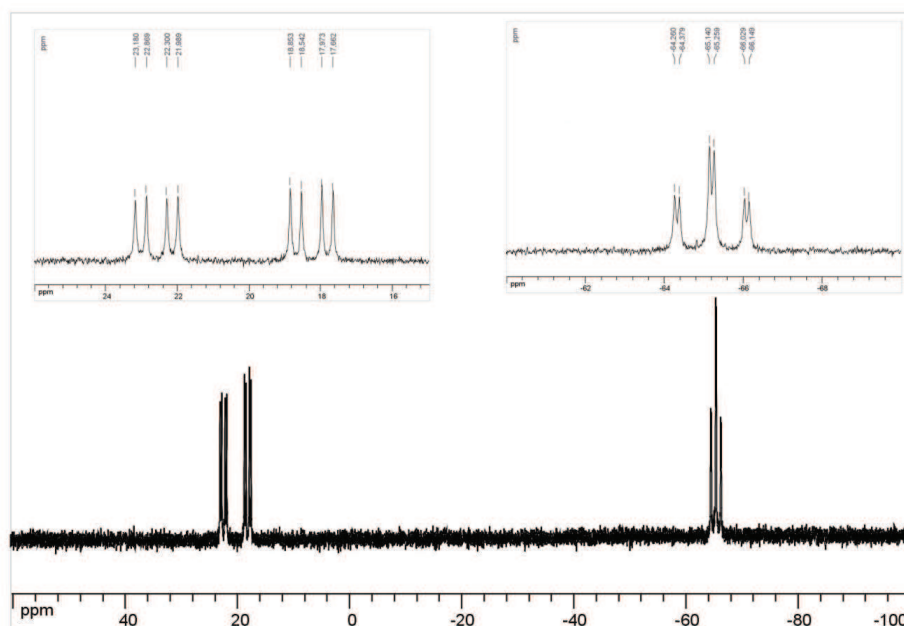


Figure IV.27. Spectre RMN³¹P du composé IV-14-P-C.

RMN ³¹ P	δ (³¹ P) phosphole	δ (³¹ P) phosphoferrocène
IV-14-P-C	20.4 ppm ($J_{PP} = 107.2$ Hz ; $J_{PAg} = 564.2$ et 488.8 Hz)	-65.2 ppm ($J_{PP} = 107.2$ Hz ; $J_{PAg} = 13.4$ Hz)
IV-14-P-N	15.8 ppm ($J_{PP} = 105.6$ Hz ; $J_{PAg} = 587.5$ Hz et 514.4 Hz)	-57.2 ppm ($J_{PP} = 105.6$ Hz ; $J_{PAg} = 11.7$ Hz)

Tableau IV.13. Déplacements chimiques en RMN ³¹P dans CD₂Cl₂.

Un premier signal est obtenu à 20.4 ppm (**IV-14-P-C**) et 15.8 ppm (**IV-14-P-N**) avec les constantes de couplage respectives de $J_{PP} = 107.2$ Hz et J_{PAg} de 564.2 et 488.8 Hz correspondant aux deux isotopes de l'argent pour le composé **IV-14-P-C** et de $J_{PP} = 105.6$ Hz et $J_{PAg} = 587.5$ Hz et 514.4 Hz pour le composé **IV-14-P-N**. Les valeurs obtenues pour les couplages P-Ag sont cohérentes avec les structures dicoordinées de l'argent.^{29,34} Ce signal peut être attribué aux atomes de phosphore des unités phospholes des complexes **IV-14-P-C** et **IV-14-P-N**. Ils sont équivalents et couplés à l'atome de phosphore du phosphoferrocène avec un couplage respectif de J_{PP} de 107.2 Hz et 105.6 Hz.

Un second signal est obtenu à -65.2 ppm (**IV-14-P-C**) et à -57.2 ppm (**IV-14-P-N**) avec les constantes de couplage respectives de $J_{PP} = 107.2$ Hz et J_{PAg} de 13.4 Hz (la faible différence des deux constantes n'étant pas distinguable) pour le composé **IV-14-P-C** et de $J_{PP} = 105.6$ Hz et J_{PAg} de 11.7 Hz pour le composé **IV-14-P-N**. Ce second signal est attribué à l'atome de phosphore du phosphoferrocène des composés **IV-14-P-C** et **IV-14-P-N**.

³⁴ Attar, S.; Alcock, N. W.; Bowmaker, G. A.; Frye, J. S.; Bearden, W. H.; Nelson, J. H. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4166.

2. Coordination des macrocycles azoté et carboné avec le platine (II)

Il paraît raisonnable de s'attendre à ce qu'un métal faiblement lié aux macrocycles donne lieu à des produits thermodynamiques. Afin de tenter de comprendre la coordination dans des conditions cinétiques, nous avons piégé le ligand avec un métal qui se lie fortement, le Pt(II), en le plaçant en excès dans le milieu réactionnel. Les liaisons fortes avec les ligands phosphorés établies par le platine devraient permettre de figer les premières structures formées lors de la coordination. On peut donc espérer observer les effets cinétiques de la coordination des macrocycles synthétisés.

a) Synthèse et structure RX

La coordination des macrocycles [16]-calix-[1]phosphaferrocène-[2]phosphole-[1]pyridine **IV-8-P-N** et [16]-calix-[1]phosphaferrocène-[2]phosphole-[1]isophtaloyl **IV-8-P-C** avec le précurseur $\text{PtCl}_2(\text{SMe}_2)_2$ dans le dichlorométhane (10 équivalents) a permis la formation des complexes **IV-15-P-C** et **IV-15-P-N** quantitativement d'après les données RMN. Après 10 minutes de réaction et contrôle par RMN ^{31}P , les complexes **IV-15-P-C** et **IV-15-P-N** sont formés (Schéma IV.16). Après lavage du solide marron à l'éther de pétrole, les composés **IV-15-P-C** et **IV-15-P-N** sont obtenus sous forme de solides marrons clairs.

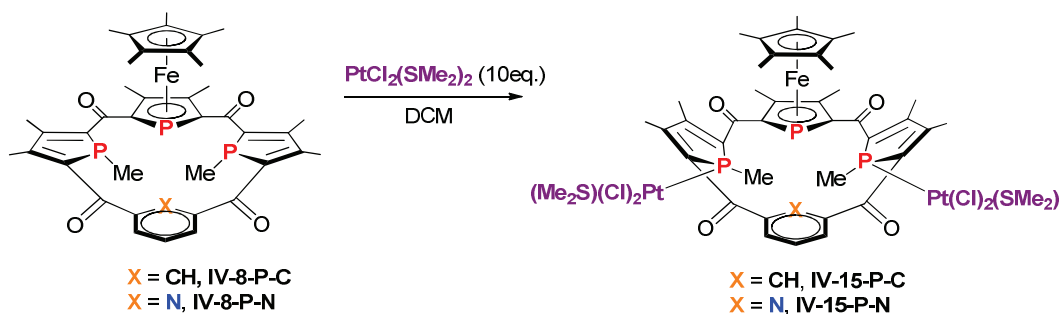
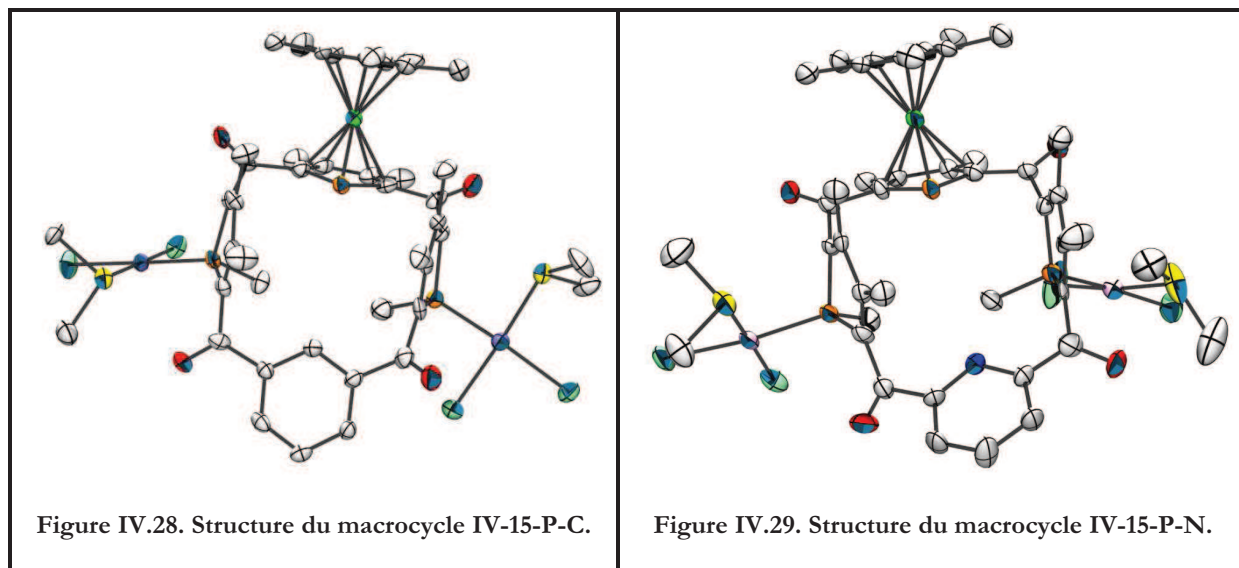


Schéma IV.16. Coordination avec le platine (II).

Des cristaux analysables par diffraction des rayons X de **IV-15-P-C** et **IV-15-P-N** ont été obtenus par diffusion gazeuse d'éther de pétrole dans des solutions saturées du composé **IV-15-P-C** et **IV-15-P-N** dans le dichlorométhane (Figure IV.28, Figure IV.29).

Les structures obtenues semblent bien être des structures « cinétiques » : à la différence des complexes d'argent, le métal se place à l'extérieur de la cavité tout comme dans le cas du complexe de platine de Matano.³⁵ Comme nous allons détailler ci-dessous, contrairement aux complexes obtenus avec l'argent, les complexes de platine obtenus montrent une coordination η^1 des phospholes combinée avec l'inversion du stéréocentre du phosphole.

³⁵ Nakabuchi, T.; Matano, Y.; Imahori, H. *Organometallics* **2008**, 27, 3142.



- Comparaison des structures des ligands libres **IV-8-P-C** et **IV-8-P-N** et complexés **IV-15-P-C** et **IV-15-P-N** (Tableau IV.12)

En analysant les différents angles entre les plans médians des unités du macrocycle, la flexibilité du ligand peut être mise en évidence. Une différence à noter entre les deux complexes formés semble être *l'orientation relative des plans du phosphaferrrocène et de la pyridine pour le complexe IV-15-P-N ou de l'isophtaloyl pour le complexe IV-15-P-C* :

- En comparant les ligands libres avec les complexes **IV-15-P-C** et **IV-15-P-N**, il apparaît que la rotation de l'unité cyclisante autour des liaisons C-CO est plus importante dans le cas du ligand pyridine pour le complexe 2 : *l'angle entre les plans médians du phosphaferrrocène et de l'unité isophtaloyl* est sensiblement identique avec 74.9° pour le complexe **IV-15-P-C** et 87.2° pour le ligand libre **IV-8-P-C**. Cette légère rotation permet d'accommoder la géométrie du complexe. Tandis que dans le cas du complexe **IV-15-P-N**, la rotation de l'unité pyridine est bien plus importante : l'angle (phosphaferrrocène/pyridine) est de 34.1° pour le complexe **IV-15-P-N** et 82.2° pour le ligand libre **IV-8-P-N**. Les unités phosphaferrrocène et pyridine quasiment perpendiculaires dans le ligand libre ont leur orientation relative qui se modifie grandement (Figure IV.30, Figure IV.31, Figure IV.32, Figure IV.33).

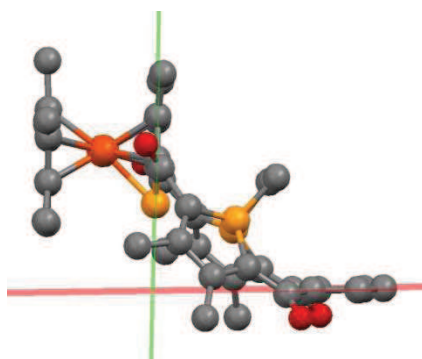


Figure IV.30. Orientation des unités phosphaferrrocène et isophthaloyole du ligand libre IV-8-P-C

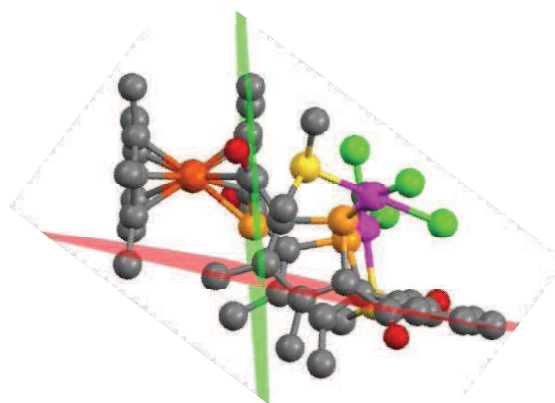


Figure IV.31. Orientation des unités phosphaferrrocène et isophthaloyle du composé IV-15-P-C

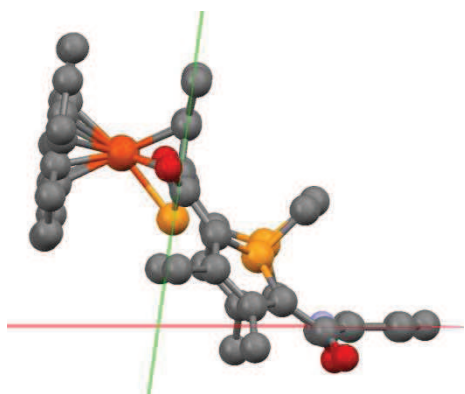


Figure IV.32. Orientation des unités phosphaferrrocène et pyridine du ligand libre IV-8-P-N

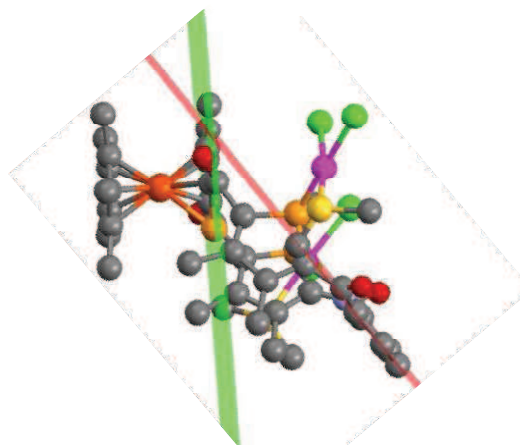


Figure IV.33. Orientation des unités phosphaferrrocène et pyridine du composé IV-15-P-N

La flexibilité du ligand permet aussi la rotation des unités phospholes qui permet de mieux accommoder la complexation exocyclique associée à l'inversion du stéréocentre du phosphole.

- Cette rotation peut être observée par le *changement d'orientation relative entre les plans médians des deux unités phospholes*. L'angle entre les plans des phospholes dans le complexe **IV-15-P-C** et **IV-15-P-N** est bien plus faible respectivement (27.6° et 17.2°) que dans les ligands libres **IV-8-P-C** et **IV-8-P-N** respectivement (69.9° et 66.4°) dans lequel les unités phospholes sont bien moins coplanaires (Figure IV.34, Figure IV.35, Figure IV.36, Figure IV.37).

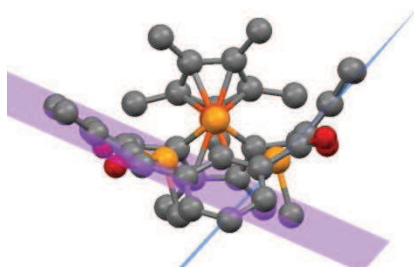


Figure IV.34. Orientation des unités phospholes du ligand libre IV-8-P-C.

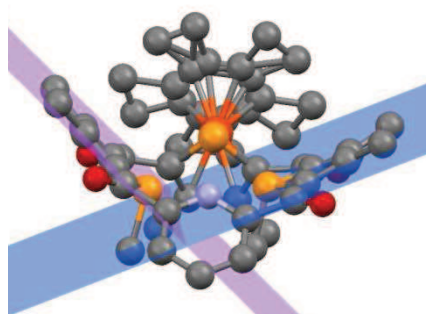


Figure IV.36. Orientation des unités phospholes du ligand libre IV-8-P-N.

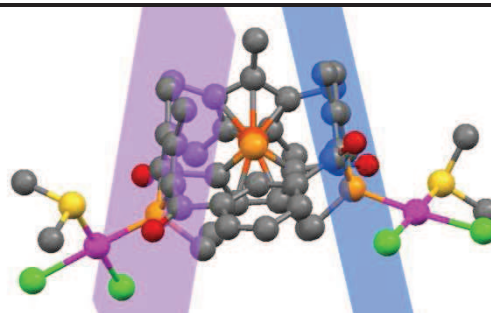


Figure IV.35. Orientation des unités phospholes du composé IV-15-P-C.

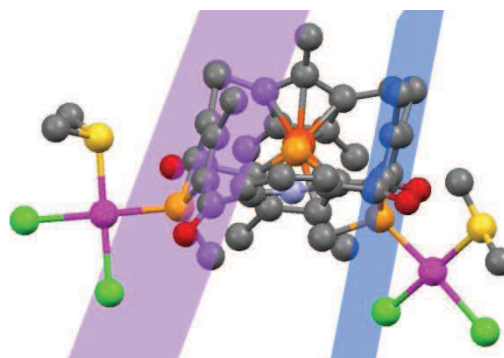


Figure IV.37. Orientation des unités phospholes du composé IV-15-P-N.

- A la différence des complexes d'argent, la rotation des unités phospholes s'accompagne de l'inversion des méthyles des phospholes lors de la coordination. Il s'agit de la donnée la plus marquante (Figure IV.35, Figure IV.37). En effet, les unités phospholes sont des cycles qui peuvent subir une interconversion du phosphore assez facilement à température ambiante avec une énergie d'activation d'environ 16 kcal/mol.¹⁹ Dans la structure des ligands libres, en solution, entre -70°C et 20°C, un seul diastéréoisomère est observé dans les limites de la sensibilité de la RMN ³¹P. D'après les données cristallographiques des ligands libres, ce diastéréoisomère a une stéréochimie opposée aux structures des complexes de platine en ce qui concerne la configuration du groupement méthyle du phosphore. Plutôt que d'insérer le platine dans la cavité, la réponse du macrocycle en conditions cinétiques est d'inverser le groupement méthyle des phospholes afin de coordonner les deux entités platine sur l'extérieur de la molécule.

- Coordination : géométrie autour du platine

- La *géométrie autour du platine* est plan carré avec des angles (P-Pt-Cl) de 173.1° et 176.5° pour le composé pyridine **IV-15-P-N** et de 170.62° et 177.7° pour le composé isophthaloyl **IV-15-P-C**. La longueur de la liaison du chlore en *trans* du phosphore est légèrement plus importante, en raison de l'influence *trans* du phosphore, que la longueur

de la liaison du chlore en *cis* (pyr : Pt-Cl_{trans} = 2.347 Å et 2.350 Å / Pt-Cl_{cis} = 2.271 Å et 2.314 Å) (isophtaloyle : Pt-Cl_{trans} = 2.345 Å et 2.355 Å / Pt-Cl_{cis} = 2.2315 Å et 2.316 Å).

b) *Analyse et suivi RMN*

RMN ³¹ P	δ (³¹ P) phosphole	δ (³¹ P) phosphoferrocène
IV-15-P-C	18.9 ppm (s) (<i>J</i> _{Pt} = 3462.7 Hz)	-45.5 ppm (s)
IV-15-P-N	17.8 ppm (s) (<i>J</i> _{Pt} = 3406.9 Hz)	-42.9 ppm (s)

Tableau IV.14. Déplacements chimiques en RMN ³¹P dans le dichloroéthane.

Les spectres RMN ³¹P pour chaque complexe montrent deux signaux (Tableau IV.14):

- Un signal à 18.9 ppm (**IV-15-P-C**) et à 17.8 ppm (**IV-15-P-N**) sous forme de singulet avec un couplage respectif au platine de *J*_{Pt} = 3462.7 Hz (**IV-15-P-C**) et de *J*_{Pt} = 3406.9 Hz (**IV-15-P-N**). Ces constantes révèlent un positionnement trans d'un des chlorures du phosphore et suggèrent que la configuration de la structure à l'état solide est retenue en solution.³⁶ Ce signal correspond aux phosphores des unités phospholes, ils apparaissent comme étant équivalents.
- Un singulet fin sans couplage au platine à -45.5 ppm (**IV-15-P-C**) et à -42.9 ppm (**IV-15-P-N**). Ce deuxième signal correspond quant à lui au phosphore du phosphamétallocène, qui apparaît sur le spectre RMN ³¹P dans une zone proche de celui du ligand libre ce qui est cohérent avec le fait qu'aucun couplage P-Pt n'est observé.

Le manque de couplage Pt-P à longue distance est cohérent avec la structure présentant les méthyles au centre de la cavité ce qui exclut la communication entre les deux phosphores liés au platine.

Il est important de noter la disparition du couplage phosphore-phosphore *J*_{PP} entre les phosphores des phospholes et le phosphore du phosphoferrocène. Au sein du ligand libre, *J*_{PP} est égal à 138 Hz (**IV-8-P-C**) et 136 Hz (**IV-8-P-N**) tandis que dans les complexes **IV-15-P-C** et **IV-15-P-N**, *J*_{PP} est nul. Cette disparition de couplage pourrait s'expliquer par la géométrie des complexes du fait de la forte rotation des unités phospholes vis-à-vis de l'unité phosphoferrocène au sein des complexes.

3. Coordination du macrocycle carboné avec le palladium(II)

a) *Apport des études de coordination de l'argent et du platine*

Les études de coordination avec l'argent et le platine nous ont permis de commencer à comprendre le système de coordination des ligands bis(phospholes) macrocycliques **IV-8-P-N** et **IV-8-P-C**.

La complexation à l'argent a mis en évidence la formation d'un produit présumé thermodynamique avec présence du métal au sein de la cavité lié aux phosphores des phospholes,

³⁶ Pregosin, P. S.; Kunz, R. W. *NMR basic principles in progress*, Vol 16 : ³¹P and ¹³C of transition metal phosphines complexes. Springer-Verlag, Berlin, 1979.

tandis que la complexation du platine a permis la formation du complexe apparemment cinétique dans lequel le platine se lie de manière exocyclique sur chaque unité phosphole.

La différence notable entre ces structures est l'inversion des phospholes dans les complexes de platine et la non inversion des phospholes dans les complexes d'argent.

Comme décrits précédemment, les ligands étaient conçus pour être flexibles grâce aux rotations autour des ponts cétones entre les unités. En revanche la coordination exocyclique de ces espèces était inattendue. Les ligands coordonnés semblent être adaptables, et ainsi posséder diverses conformations possibles. Nous avons pu observer l'absence de couplage J_{PP} au sein des complexes de platine, cette absence de couplage pouvant être probablement liée à la géométrie des complexes avec les unités phospholes quasiment perpendiculaires avec le plan médian du phosphoferrocène et une coordination exocyclique du métal.

Nous avons alors décidé d'étudier la coordination du Pd(II). Ce métal est un métal « intermédiaire » dans ses propriétés de coordination avec les phosphines qui pourrait nous permettre de comprendre mieux le mécanisme de coordination de nos ligands. A la différence du platine, les liaisons créées sont plus faibles mais elles sont tout de même plus fortes que dans le cas de l'argent.

b) Etude de la coordination du Pd(II) / Pt(II): suivi RMN ^{31}P avec un équivalent de précurseur métallique

Le ligand **IV-8-P-C** a été placé dans le dichlorométhane en présence d'un équivalent des précurseurs de Pd(II), $\text{PdCl}_2(\text{SMe}_2)_2$ ainsi que $\text{PtCl}_2(\text{SMe}_2)_2$ (Schéma IV.17). Nous réalisons un suivi RMN ^{31}P afin de tenter de comprendre le mécanisme de coordination au métal.

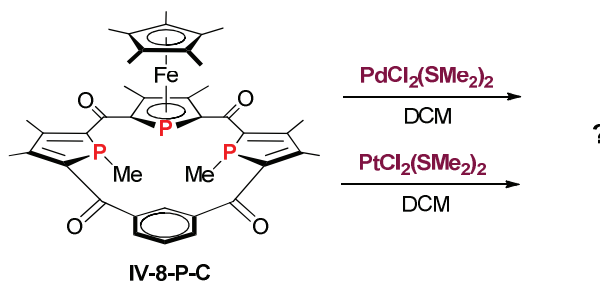


Schéma IV.17. Coordination avec le palladium (II) et le platine (II).

En ce qui concerne la coordination avec un équivalent de Pt(II), trois signaux RMN ^{31}P sont observés correspondants à : une phosphine dans son déplacement habituel (9.22 ppm), un phosphoferrocène dans la zone des déplacements classiques (-34.67 ppm). Ces deux signaux sont couplés entre eux avec les couplages habituels du ligand libre ($J=273.2$ Hz). Une dernière résonance ressemble au produit cinétique obtenu avec l'excès de platine précédemment formé avec une constante très proche du produit cinétique à 21.81 ppm ($J_{PP}=3440.1$ Hz). Il n'existait plus aucun ligand libre dans le milieu réactionnel : le rapport des produits obtenus n'est donc pas conditionné par des critères purement statistiques.

Ainsi, une partie du ligand est coordonnée (un phosphole) tandis que la deuxième moitié (phosphamétallocène et deuxième phosphole) résiste à la coordination.

Dans le cas du palladium, le schéma initial de coordination semble être proche du cas du platine : une partie de la molécule est coordonnée (un des phospholes à 41.24 ppm présentant un

couplage J_{pp} nul, ce signal pouvant correspondre à un intermédiaire analogue au complexe de platine avec une coordination extraannulaire et une inversion du phosphole) tandis que la seconde partie de la molécule n'est pas liée (phosphamétalloène à -37.3 ppm et deuxième phosphole à 10.2 ppm avec un couplage entre eux de 201.3 Hz).

Puis, on peut observer une évolution après 4 heures vers un produit qui sort sous la forme d'un spectre ABX, les déplacements AB sont fortement couplés avec des constantes de 412 Hz dans une zone compatible avec une coordination au palladium à 35.53 et 30.57 ppm. Ces deux noyaux sont couplés à un troisième avec des constantes de 52 et 71 Hz et un déplacement chimique de 48.86 ppm. Aucun pic dans la zone des phosphoferrocènes du ligand libre n'est observé.

Une explication raisonnable des données serait que les constantes de 412 Hz reflètent un couplage à travers le palladium entre les deux phospholes en *trans*,³⁷ le multiplet provenant du phosphoferrocène³⁸ couplé aux deux phospholes avec une orientation *cis* par rapport aux phospholes.³⁹ À condition que l'orientation des halogènes ne désymétrise pas le produit, la différence de déplacement chimique et le couplage des deux phospholes suggèrent que tout en étant liés au métal, les groupements méthyles seraient dans des environnements chimiques différents (ce qui impose un méthyle en *syn* et un méthyle en *anti* du phosphamétalloène). Si on suppose que le modèle de la coordination initiale du platine et du palladium se fait avec inversion du phosphole, une coordination au deuxième phosphole dans la configuration du ligand libre (sans inversion du phosphole) semble donner la structure proposée **IV-16-P-C** (Schéma IV.18). Bien que la nature de la coordination des ligands autour du palladium ne soit pas bien définie, ces premiers résultats laissent supposer que la coordination du palladium au sein du macrocycle est envisageable. D'après les spectres, nous pouvons suggérer que le produit final est le complexe **IV-17-P-C** dans lequel le métal est situé dans la cavité (Schéma IV.18).

³⁷ Un couplage de l'ordre de 500-550 Hz est classiquement obtenu. (Verkade, J. G. *Coord. Chem. Rev.* **1972**, 9, 1. in Pregosin, P. S.; Kunz, R. W. *NMR basic principles in progress*, Vol 16 : ³¹P and ¹³C of transition metal phosphines complexes. Springer-Verlag, Berlin, **1979**.)

³⁸ Des complexes de palladium ont été réalisés au laboratoire précédemment pour lesquels le phosphore du phospharuthénocène résonne vers 60 ppm.

³⁹ Les constantes de couplages sont assez importantes vis-à-vis des constantes *cis* P-Pd-P obtenues habituellement (environ 10-20 Hz maximum) mais les couplages obtenus des différents macrocycles synthétisés sont toujours assez importants, ceci peut être dû à des recouvrements importants dans l'espace.

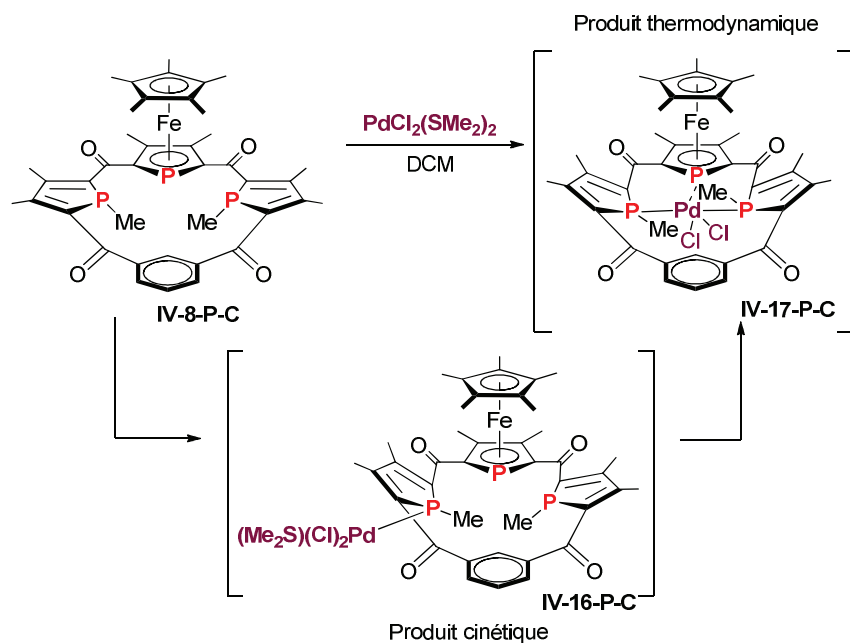


Schéma IV.18. Hypothèse du schéma de coordination dans le cas du palladium(II).

Conclusion

Nous avons réussi à étendre la méthode de formation de calixporphyrinoides dianioniques et à synthétiser de nouveaux macrocycles hétérocycliques, les [16]-calix-[1]phosphoferrocène-[2]phosphole-[1]hétérocycle. La formation de ces macrocycles phospholes a été obtenue par alkylation des phospholures correspondants. L'alkylation permet la formation des macrocycles phosphole sous la forme d'un seul diastéréoisomère à l'état solide.

Les premières études d'électrochimie menées sur ces macrocycles, ont montré une activité redox intéressante avec le stockage d'au moins deux électrons réversiblement. Ainsi, ces ligands pourraient être des ligands potentiellement réservoirs d'électrons.

Par ailleurs, les études de coordination ont permis de synthétiser des complexes thermodynamiques et cinétiques à partir des macrocycles. Les premiers essais de chélation intracavité ont été réalisés avec des métaux tels que l'argent et le palladium. Nous avons réussi à synthétiser des complexes d'argent chélates pour lesquels les géométries observées ($P-Ag-P=145^\circ$ et 149°) révèlent un ligand pouvant effectivement jouer le rôle d'un ligand à grand angle de morsure. Malgré l'obtention de complexes d'argent chélates au sein de la cavité, l'insertion intracavité semble être particulièrement délicate au sein des macrocycles flexibles. En première approximation d'après les premiers résultats obtenus, nous pouvons conclure que plus la liaison phosphore-métal est forte ($P-Pt > P-Pd > P-Ag$), plus le complexe intracyclique est délicat à former. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que le produit intracavité semble bien être le produit thermodynamique de coordination. Or le premier produit à se former étant le produit cinétique (*a priori* d'après nos études, le complexe extraannulaire), celui-ci doit progressivement se transformer soit par rotation d'unités du cycle flexible soit par brisure et création des liaisons phosphore-métal, ce qui se réalise difficilement avec des liaisons phosphore-métal fortes.

Partie III.

Synthèse et étude de ligands diphosphole à
grand angle de morsure basés sur un
squelette porphyrinogène

Chapitre V.

Homologation des macrocycles et synthèse de
phosphines chirales par désymétrisation

Chapitre V.

Homologation des macrocycles et synthèse de phosphines chirales par désymétrisation

Sommaire

I. Tentative de la synthèse du composé homologué dichlorure d'acyle-phosphamétallocène	156
1. Objectif et rétrosynthèse envisagée : synthèse de macrocycle étendu.....	156
a) <i>Rétrosynthèse.....</i>	156
b) <i>Phosphaferrocène vs phospharuthénocène ?</i>	157
2. Synthèse du ruthénocène diester méthyle /menthyl dissymétrique V-10	157
a) <i>Synthèse du phospholure dissymétrique</i>	157
b) <i>Synthèse du ruthénocène V-10.....</i>	158
3. Homologation par désymétrisation de ruthénocènes	159
II. Synthèse de phosphines à chiralité planaire.....	162
1. Chimie des phosphamétallocènes et stratégie de désymétrisation : Bibliographie	162
2. Synthèse du 2,5-diester phosphaferrocène dissymétrique V-17 et séparation des diastéréoisomères.....	166
a) <i>Synthèse du 2,5-diester phosphaferrocène dissymétrique V-17.....</i>	166
b) <i>Résolution des diastéréoisomères, structure RX, et données RMN.....</i>	167
c) <i>Intérêt et stratégie.....</i>	171
3. Obtention de phosphines chirales énantipures par désymétrisation	171
a) <i>Synthèse du dérivé clé V-21</i>	171
b) <i>Synthèse de l'énantiomère phosphine phosphaferrocène (<i>S</i>_{Fe})-V-23.....</i>	172
c) <i>Synthèse de l'énantiomère phosphine phosphaferrocène (<i>R</i>_{Fe})-V-27.....</i>	173

Dans la synthèse des macrocycles (décrite dans le Chapitre IV), le précurseur clé est le phosphaferrrocène 2,5-di(ester de méthyle). Ce précurseur donne accès à de nombreux produits intéressants qui sont symétriques. Si nous voulons aller plus loin afin de synthétiser des produits dissymétriques voire asymétriques, il serait utile de créer des phosphaferrrocènes porteurs de deux groupements ester différents, avec un ester plus résistant que l'autre.

Pour rendre ce groupement résistant, une méthode évidente consiste à utiliser un ester de menthyle très encombrant. Ce groupement aura le double avantage de résoudre la chiralité plane par création d'un couple de diastéréoisomères et de créer une dissymétrie dans la réactivité si la deuxième fonction ester est plus réactive.

Cette démarche peut nous permettre d'aboutir à la synthèse de macrocycles énantiopurs ou bien d'autres produits utiles pour la catalyse asymétrique. Ce chapitre V décrit nos travaux sur ce sujet. La partie sur les macrocycles n'a pas abouti malgré de nombreuses étapes réussies. Mais les résultats que nous avons obtenus nous ont permis de synthétiser des phosphines énantiopures basées sur le squelette phosphaferrrocène.

I. Tentative de la synthèse du composé homologué dichlorure d'acycle-phosphamétalloène

1. Objectif et rétrosynthèse envisagée : synthèse de macrocycle étendu

a) Rétrosynthèse

La stratégie de désymétrisation des diesters phosphamétalloènes envisagée peut nous permettre de synthétiser un composé dichlorure d'acycle-phosphamétalloène où un groupement méthylène est intercalé entre l'un des groupements chlorure d'acycle et le phosphaferrrocène. Ce produit pourrait alors aboutir à la formation de macrocycles étendus énantiopurs.

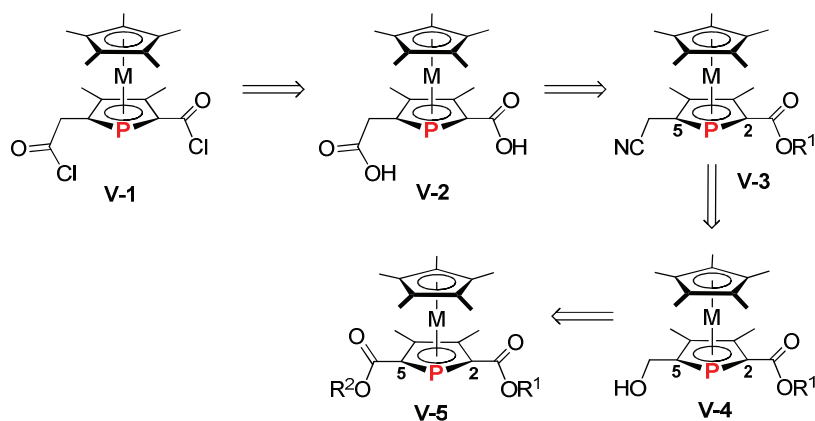


Schéma V.1. Rétrosynthèse de l'homologation du diacylchlorure phosphaferrrocène.

La cyanation a été envisagée comme une méthode permettant d'ajouter le carbone requis. Le composé cyané **V-3** pourrait être obtenu par substitution nucléophile formelle d'un composé présentant une fonction alcool **V-4**, lui-même synthétisé par réduction de l'ester le plus réactif. Le di(acide carboxylique) **V-2** serait obtenu par hydrolyse des groupements cyanure et de l'ester le

plus résistant. Le di(acide carboxylique) **V-2** pourrait alors être chloré pour former le chlorure d'acyle **V-1** correspondant. (Schéma V.1).

b) Phosphaférocène vs phospharuthénocène ?

Nous avons choisi de réaliser la synthèse avec les composés phospharuthénocène et non pas phosphaférocène.

En effet,¹⁶ les composés phospharuthénocène sont des composés moins sensibles à l'air, isolables et utilisables dans des conditions de réaction moins contraignantes. De plus, le composé phosphamétallocène méthylum **V-7** est isolable et purifiable en version phospharuthénocène¹⁶ (Schéma V.2) alors qu'en version phosphaférocène, le composé cationique correspondant n'a pas pu être isolé et purifié. Les phospharuthénocènes-méthanol forment généralement le cation correspondant assez facilement par traitement par des acides. Ceci est dû à une forte stabilisation résultant du recouvrement des orbitales remplies 3d du ruthénium avec le centre cationique.¹

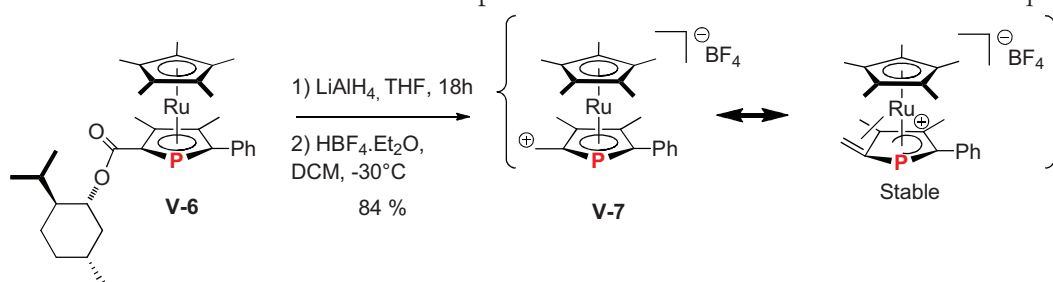


Schéma V.2. Formation du composé phospharuthénocène méthylum.

Or, l'étape suivant la formation du cation est l'ajout du KCN. L'isolement et le lavage du composé cationique ont été réalisés, pour éliminer toute trace d'acide avant la cyanation.

2. Synthèse du ruthénocène diester méthyle /menthyl dissymétrique **V-10**

a) Synthèse du phospholure dissymétrique

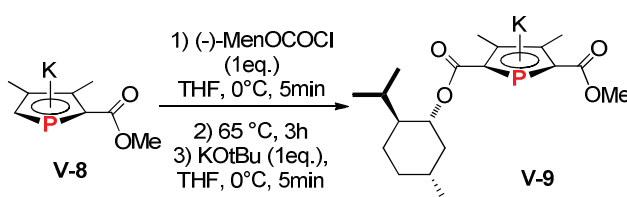


Schéma V.3. Synthèse du phospholure dissymétrique **V-9**.

Le phospholure **V-8** disponible pur en grande quantité à partir du 3,4 diméthylphosphole,² est transformé en phospholure **V-9** énantipur en utilisant une procédure expérimentale analogue à la synthèse de **V-8** (Schéma V.3).³ **V-8** est traité par du (-)-chloroformiate de menthyl dans le

¹ Barlow, S.; Cowley, A.; Green, J. C.; Brunner, T. J.; Hascall, T. *Organometallics* **2001**, 20, 5351.

² Breque, A.; Mathey, F.; Savignac, P. *Synthesis-Stuttgart* **1981**, 983.

³ Protocole expérimental de la synthèse de **V-8** : Distilled 3,4-dimethyl-1-phenylphosphole (50.5g, 268mM) and freshly beaten lithium strips (6g, 870 mmol) were stirred vigorously under nitrogen in freshly distilled THF (1 litre) for 3 hours at 15°C in a 2 litre flask equipped with a mechanical stirrer. The deep red solution was separated from excess lithium metal using a canula (the lithium being carefully dried and destroyed in water), treated with *t*-butyl chloride (50mL) over a period of 20 sec at room temperature, and stirred for a further 16 hours. Solvents were then

THF à 0 °C, puis après extraction au pentane du 1,2-diester phosphole, le mélange est chauffé à 65 °C pendant 3 heures, il est ensuite traité par KO^tBu dans le THF à 0°C. Après précipitation au pentane, **2** est obtenu. Dans ce travail préliminaire,⁴ ce phospholure synthétisé par des méthodes classiques décrites ci-dessus semblait assez sensible, donc une synthèse alternative a été développée afin d'obtenir une qualité de produit supérieure. Afin d'obtenir **V-9** sous une forme cristalline, le solvant de la réaction de shift-déprotonation peut être changé en Et₂O, dans lequel le phospholure précipite lentement (plusieurs heures) du milieu réactionnel.

b) Synthèse du ruthénocène V-10

La coordination du phospholure **V-9** par [RuCp*Cl]₄ est réalisée dans le THF à 20 °C pendant 30 min. Sans protection particulière vis-à-vis de l'air, la phase organique est extraite au dichlorométhane et lavée avec l'eau. Après concentration, le produit insoluble dans le méthanol est alors lavé pour obtenir après filtration un solide blanc-vert **V-10** avec un rapport diastéréoisomérique proche de 50/50 et avec 80 % de rendement (Schéma V.4).

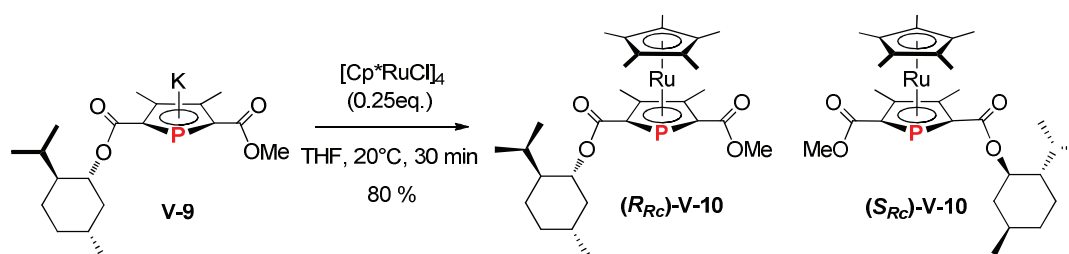
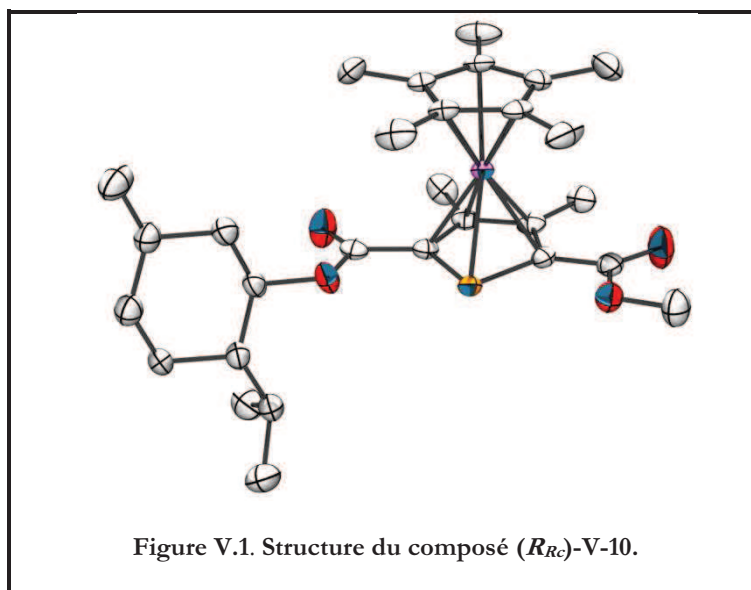


Schéma V.4. Synthèse du complexe de ruthénocène dissymétrique **V-10**.

Des cristaux de (**R_{RC}**)-**V-10** analysables par diffraction des rayons X ont été obtenus par cristallisation répétée dans le méthanol qui a donné un produit diastéréoisomériquement pur. Les longueurs de liaisons et les angles intracycliques sont classiques pour ce genre de composés (Figure V.1).

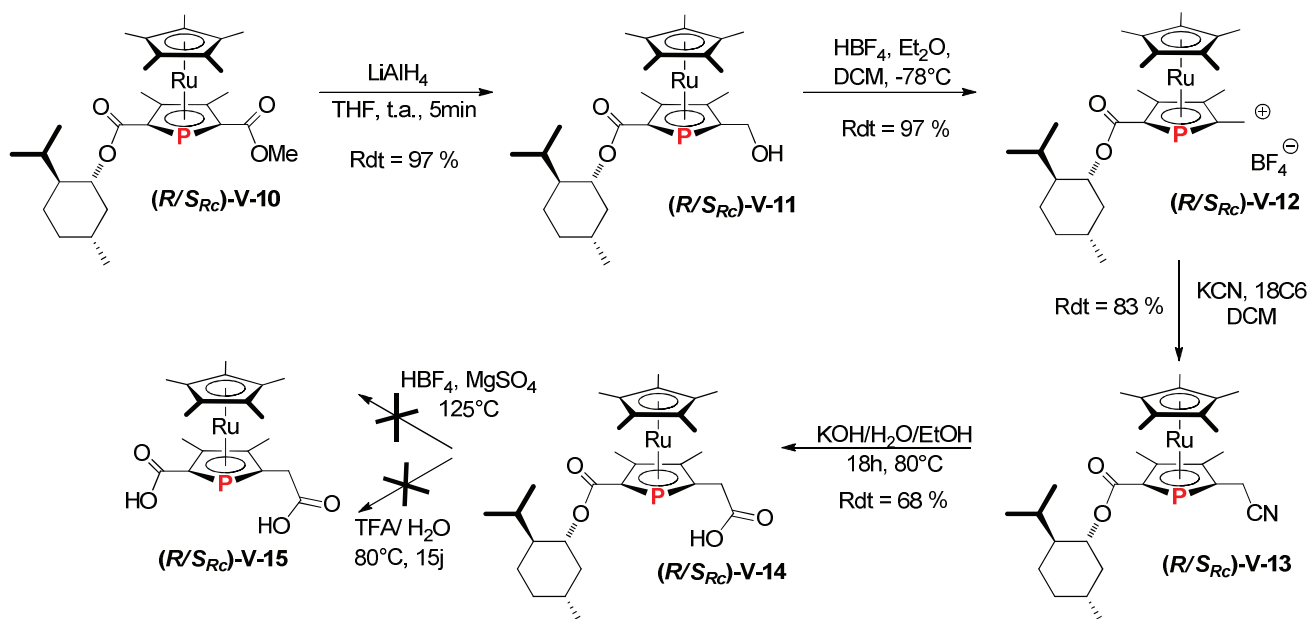
removed from the pale orange solution under reduced pressure until 200mL remained, and the vigorously stirred mixture was cooled in an ice bath and treated over a period of one minute with methyl chloroformate (30mL, 268mM). The pale yellow solution was taken to dryness under reduced pressure and extracted with pentane (1x 500 mL, 2x 200mL). The solvent extracts were filtered through celite and the pentane was then removed under reduced pressure to yield 1-(carboxymethyl)-3,4-dimethylphosphole as a crude yellow oil (40.2g, 236mM, 88%). THF (200 ml) was added and the mixture was heated to 60°C for 2 hours. The crude 2-(carboxymethyl)-3,4-dimethyl-2*H*-phosphole cyclodimer products were then treated with KO^tBu (24.6g, 220 mM) at 0°C under vigorous stirring, and the mixture was heated to 60°C for one hour. Subsequently, the solvents were stripped, toluene (100mL) was added and pumped to dryness, and the crude semisolid yellow product was further dried by heating to 60°C *in vacuo*. After cooling, ether (75 ml) was added and the mixture was stirred for 30 minutes. The crude, essentially clean, biscuit-orange, air- sensitive product was recovered by filtration and dried. (39g, 79 %).

⁴ Données obtenues lors du stage de M1 de Magdalena Jacklinka.



Dans notre travail préliminaire, nous nous intéressons à la formation de macrocycles étendus, les diastéréoisomères du composé diester dissymétrique n'ont alors pas été séparés. Les réactions ont été réalisées sur le mélange des deux diastéréoisomères (Schéma V.5).

3. Homologation par désymétrisation de ruthénocènes



Les diastéréoisomères diester (R/S_{Rc}) -V-10 réagissent tout d'abord avec LiAlH_4 dans le THF à 20°C pendant 5 minutes. Après contrôle de la réaction par RMN ^{31}P et disparition du réactif, le milieu réactionnel est traité avec de l'eau acidifiée puis la phase aqueuse est extraite au dichlorométhane. Après évaporation des solvants, un solide jaune-vert (R/S_{Rc}) -V-11 stable à l'air est isolé. La fonction ester méthylique est réduite en fonction alcool tandis que ces conditions assez douces (THF, 20°C, 5min) permettent d'éviter la réduction de la fonction ester menthylique.

La désymétrisation chimique permet donc bien la différenciation des positions 2 et 5 du phosphaferrrocène. Les diastéréoisomères (*R/S_{RC}*)-**V-11** sont obtenus en mélange essentiellement équimolaire après traitement et purification classique avec un rendement de 97 %.

Afin d'installer le groupement cyano, les diastéréoisomères (*R/S_{RC}*)-**V-11** réagissent tout d'abord avec HBF₄ dans le dichlorométhane à -78 °C puis après retour à température ambiante, les diastéréoisomères cationiques (*R/S_{RC}*)-**V-12** sont isolés et purifiés également dans le même mélange équimolaire avec un très bon rendement de 97 %. En raison d'une forte stabilisation résultant du recouvrement des orbitales du 3d du ruthénium avec le centre cationique,^{1,5} les phospharuthénocènes méthanol forment généralement le cation correspondant assez facilement par traitement par des acides. Dans le cas de cette synthèse, cette stabilisation ne semble pas être affaiblie par la présence de la fonction ester de menthyl.⁶

Une fois, les diastéréoisomères cationiques (*R/S_{RC}*)-**V-12** isolés, le cyanure de potassium est soigneusement additionné dans le dichlorométhane en présence de 18C6 afin de dissoudre le KCN. Les diastéréoisomères cyanés (*R/S_{RC}*)-**V-13** sont obtenus avec 83 % de rendement. L'hydrolyse de la fonction nitrile des diastéréoisomères est réalisée en présence de potasse dans l'éthanol à 80 °C pendant 18 heures. Les diastéréoisomères (*R/S_{RC}*)-**V-14** substitués par une fonction acide carboxylique correspondant sont alors obtenus sous la forme à nouveau de diastéréoisomères en quantités équimolaires avec 68 % de rendement (Schéma V.5).

La tentative d'hydrolyse de la fonction ester menthylique de (*R/S_{RC}*)-**V-14** en présence de TFA dans les mêmes conditions que précédemment pour le phosphaferrrocène n'a pas permis d'isoler le diacide carboxylique (*R/S_{RC}*)-**V-15** cependant aucun trace du réactif n'a été détecté. Une deuxième méthode dans des conditions plus dures a été testée. Le composé (*R/S_{RC}*)-**V-14** a été chauffé pendant 3 heures à 125 °C en présence d'une poudre d'acide HBF₄ adsorbé sur MgSO₄. De même, le composé diacide carboxylique n'a pas pu être obtenu, le réactif de départ a été récupéré. La réaction ne semble pas se dérouler non plus même dans des conditions de réactions vraiment dures.

Nous n'avons pas réussi à hydrolyser la fonction ester menthylique en position 2 avec en position 5 un acide carboxylique homologué. En modifiant les conditions expérimentales, l'hydrolyse devrait être possible. Après la formation de l'acide (*R/S_{RC}*)-**V-15**, il suffirait alors de réaliser la chloration du diacide en dichlorure d'acyle pour pouvoir tester ce nouveau dichlorure d'acyle (*R/S_{RC}*)-**V-16** dans la réaction mise au point de macrocyclisation (Schéma V.6).

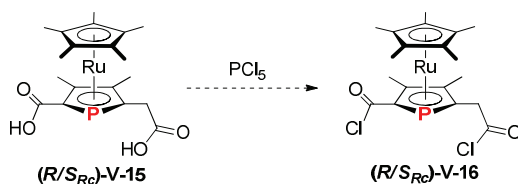


Schéma V.6. Transformation possible de **V-15** en diacyle chloré **V-16**.

⁵ Carmichael, D.; Klankermayer, J.; Muller, E.; Pietrusiewicz, K. M.; Ricard, L.; Seeboth, N.; Sowa, S.; Stankevici, M. *Organometallics*, **2011**, *30*, 1804.

⁶ Carmichael, D.; Le Floch, P.; Le Goff, X. F.; Piechaczyk, O.; Seeboth, N. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 14486. Comme une double acylation de Friedel-Craft est possible sur les phospharuthénocène, la faiblesse de l'influence de l'ester a un certain précédent.

Les diastéréoisomères n'ayant pas été séparés, les caractérisations ne sont pas complètes. Par contre, un contrôle par RMN ^1H permet de s'assurer de la présence ou de l'absence du groupement menthylique, ainsi que du CH_2 cationique. Cependant, les évolutions observées des déplacements chimiques en RMN ^{31}P sont cohérentes avec les structures proposées (Tableau V.1).⁷

- Les déplacements chimiques correspondant au phosphore du phospharuthénocène observé pour les composés **(*R*/*S*_{RC})-V-10** (présentant deux fonctions esters) et **(*R*/*S*_{RC})-V-11** (possédant une seule fonction ester) se déplacent vers les zones de blindage lors de la suppression de l'ester méthylique, fonction attractrice d'électrons. En effet, les déplacements sont situés à -18.4 ppm (**(*R*_{RC})-V-10**) et -21.8 ppm (**(*S*_{RC})-V-10**) pour les diastéréoisomères **(*R*/*S*_{RC})-V-10** alors que pour les diastéréoisomères du composé **(*R*/*S*_{RC})-V-11**, les déplacements chimiques sont de -31.9 ppm (**(*R*_{RC})-V-11**) et -34.3 ppm (**(*S*_{RC})-V-11**).
- A contrario, le composé **(*R*/*S*_{RC})-V-12** cationique présente un atome de phosphore plus déblindé en RMN ^{31}P dû à la présence d'un centre électrophile (4.1 et 2.1 ppm).
- Enfin, les composés **(*R*/*S*_{RC})-V-13** et **(*R*/*S*_{RC})-V-14** ont des déplacements chimiques semblables au composé possédant une fonction ester et CH_2OH **V-11**. Ils présentent tout deux des fonctions attractrices d'électrons en β du phospharuthénocène, les fonctions cyanure (**V-13**) et acide carboxylique (**V-14**).

RMN ^{31}P (CD_2Cl_2)	δ (ppm), J_{HP} (Hz)
(<i>R</i>_{RC})-V-10 / (<i>S</i>_{RC})-V-10	-18.4 / -21.8
(<i>R</i>_{RC})-V-11 / (<i>S</i>_{RC})-V-11	-31.9 / -34.3
(<i>R</i>_{RC})-V-12 / (<i>S</i>_{RC})-V-12	4.1 / 2.1
(<i>R</i>_{RC})-V-13 / (<i>S</i>_{RC})-V-13	-33.6 (t, 7.9 Hz) / -35.9 (t, 8.5 Hz)
(<i>R</i>_{RC})-V-14 / (<i>S</i>_{RC})-V-14	-30.1 (t, 10.3 Hz) / -31.9 (t, 10.9 Hz)

Tableau V.1. Déplacements chimiques en RMN ^{31}P dans CD_2Cl_2 .

Bien que nous ne soyons pas parvenus à synthétiser les macrocycles souhaités, nous avons validé le concept de désymétrisation et le fait que l'ester ne perturbe pas de façon significative le système. Ce concept pourrait permettre ainsi le développement d'une chimie de synthèse de composés phosphamétallocène énantio purs. L'obtention de phosphines chirales énantio pures basées sur un squelette phosphamétallocène est toujours un domaine très étudié.

⁷ La différence des déplacements chimiques entre les produits correspondants obtenus lors de la thèse de Dr. Nicolas Seeboth (2005) sont cohérents avec les différences de déplacements chimiques obtenues ici.

II. Synthèse de phosphines à chiralité planaire

Les phosphines chirales basées sur le squelette phosphamétallocène sont des ligands intéressants en catalyse grâce à leur structure modulable,⁸ qui ressemble aux phosphines métallocènes et donc permet d'offrir de bonnes opportunités pour associer le ligand au substrat. De plus, l'atome de phosphore hybridé sp^2 permet d'obtenir des propriétés électroniques inhabituelles. La similarité des structures entre les métallocènes et les phosphamétallocènes a permis le développement d'études en catalyse énantiosélective des ligands phosphamétallocène.

1. Chimie des phosphamétallocènes et stratégie de désymétrisation : Bibliographie

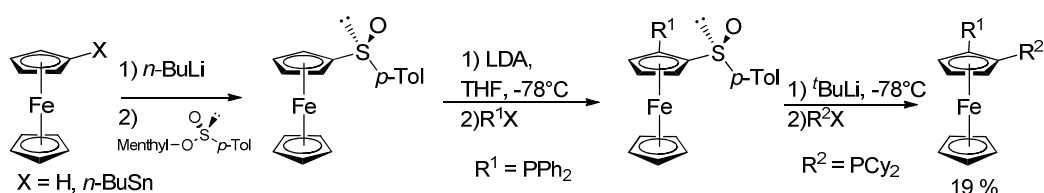
Les phosphamétallocènes sont apparentés structurellement aux ferrocènes. Ils peuvent posséder tous deux une chiralité planaire. Cependant, des différences notables de réactivité apparaissent entre ces deux types de composés. Une des différences les plus importantes concerne la nature électrophile de l'atome de phosphore sur les phosphamétallocènes. Ceci a une conséquence importante en ce qui concerne la réactivité de ces entités : en effet, les fonctionnalisations par ortho-métallations ne sont pas possibles avec les phosphamétallocènes. Les désymétrisations asymétriques basées sur les métallations et lithiation dirigées énantiosélectives, qui sont possibles avec les ferrocènes⁹ et azaferrocènes¹⁰ sont donc très difficiles à appliquer aux phosphamétallocènes.

En effet, l'approche la plus classique afin de réussir des synthèses énantiosélectives de ferrocènes est la fonctionnalisation diastérotélosélective d'un ferrocène monosubstitué via une ortholithiation dirigée suivie d'une réaction avec un électrophile. Différents groupements chiraux « ortho-directing » peuvent être utiles comme les sulfoxides, les oxydes de phosphines, les oxazolines. L'introduction de ces groupements chiraux permet la formation de composés diastéréoisomères, puisqu'il existe alors sur la molécule deux éléments de chiralité : la chiralité du groupement chiral dirigeant l'ortholithiation et la chiralité planaire due à la géométrie « sandwich » des ferrocènes. Avec une orthométallation dirigée correctement et fonctionnalisation par un électrophile, un seul diastéréoisomère est obtenu. Après échange sulfoxyde-métal, l'introduction d'un second électrophile permet au moins en principe la synthèse du ferrocène doublement substitué avec un rendement de 100% sous forme énantio pure (Schéma V.7).

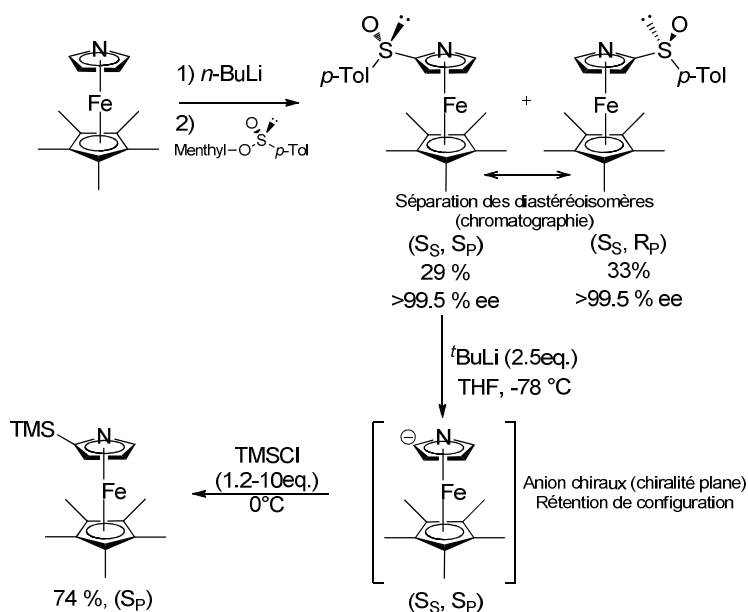
⁸ Blaser, H.U.; Brieden, W.; Pugin, B.; Spindler, F.; Studer, M.; Togni, A. *Topics in Catalysis* **2002**, 19, 3.

⁹ Désymétrisation asymétrique des ferrocènes : a) Stavrov, G.; Philipova, I.; Ivanova, B.; Dimitrov, V. *Tetrahedron Asymmetry* **21**, 1845. b) Lotz, M.; Pugin, B.; Kesselgruber, M.; Thommen, M.; Spindler, F.; Blaser, H. U.; Pfaltz, A.; Schoenleber, M. *Tetrahedron Asymmetry* **21**, 1199. c) Zirakzadeh, A.; Schuecker, R.; Weissensteiner, W. *Tetrahedron Asymmetry* **21**, 1494. d) Ferber, B.; Top, S.; Herson, P.; Jaouen, G. *Organometallics* **2007**, 26, 1686. e) Riant, O.; Samuel, O.; Flessner, T.; Taudien, S.; Kagan, H. B. *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 6733. f) Richards, C. J.; Damalidis, T.; Hibbs, D. E.; Hursthouse, M. B. *Synlett* **1995**, 74. g) Rebiere, F.; Riant, O.; Ricard, L.; Kagan, H. B. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 568. h) Ferber, B.; Kagan, H. B. *Adv. Syn. Catal.* **2007**, 349, 493.

¹⁰ Désymétrisation asymétrique des azaferrocènes : a) Hansen, J. G.; Johannsen, M. *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 1266. b) Hansen, J. G.; Sotofte, I.; Johannsen, M. *Org. Lett.* **2001**, 3, 499. c) Fukuda, T.; Koga, Y.; Iwao, M. *Heterocycles* **2008**, 76, 1237. d) Anderson, J. C.; Osborne, J. D.; Woltering, T. *J. Org. Bio. Chem.* **2008**, 6, 330.

Schéma V.7. Synthèse de ferrocène 1,2-disubstitué par l'équipe de Kagan.¹¹

Les aza-ferrocènes peuvent réagir selon le même schéma. Johanssen et al.^{10a} ont synthétisé des aza-ferrocènes silylés énantiomériquement purs à partir d'aza-ferrocènes substitués par un groupement orienteur sulfoxyde. La symétrie C₁ de cette molécule oblige la séparation de diastéréoisomères avant l'étape de transmetalation avec le sulfoxyde qui permet la formation d'anions énantiopurs dont la chiralité plane est conservée par action de ^tBuLi. Ainsi, après réaction avec un électrophile tel que le chlorure de tétraméthylsilane TMSCl, les aza-ferrocènes silylés, en principe énantiomériquement purs sont obtenus avec de bons rendements (Schéma V.8).

Schéma V.8. Synthèse d'aza-ferrocènes réalisée par l'équipe de Johanssen.^{10a}

Une chimie apparentée des phosphamétalloènes basée sur les métallations et lithiations dirigées énantiosélectives n'est pas accessible à cause de l'électrophilicité de l'atome de phosphore *sp*². Par conséquent, la plupart des phosphamétalloènes énantiopurs sont préparés en utilisant des méthodes de résolution racémique, ce qui va à l'encontre du principe d'économie d'atomes. Par exemple, les équipes de Ganter et Fu ont réalisé respectivement des séparations des phosphoferrocènes-2-aminal et des 2-oxazoline-phosphoferrocènes.¹²

Carmichael et al. ont réalisé la synthèse énantiopure de composés disilylés phosphoferrocènes par résolution racémique de complexes de palladium diastéréoisomères

¹¹ a) Rebiere, F. ; Riant, O. ; Ricard, L. ; Kagan, H. B. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 568. b) Ferber, B.; Kagan, H. B. *Adv. Synt. Catal.* **2007**, 349, 493.

¹² a) Ganter, C. ; Brassat, L. ; Ganter, B. *Tetrahedron : Asymmetry* **1997**, 8, 2607. b) Shintani, R. ; Lo, M. M. C.; Fu, G. C.; *Org. Lett.* **2000**, 2, 3695.

(Schéma V.9).¹³ Malgré la récupération finale du précurseur de palladium, la séparation des diastéréoisomères racémique et *méso* est difficile même si elle permet bien l'obtention des phosphamétallocènes énantiomériquement purs.

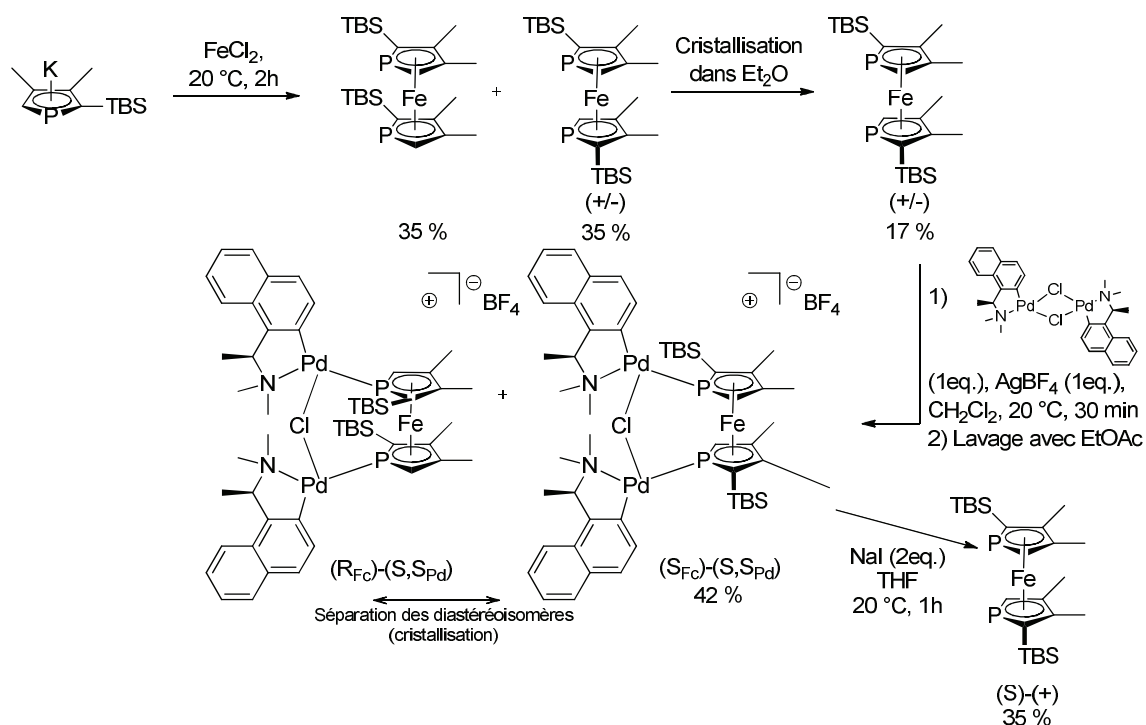


Schéma V.9. Synthèse énantio pure de composés disilylés phosphaferrrocènes réalisée par l'équipe de Carmichael.

Plus récemment, le principe de la désymétrisation énantiosélective a été démontré pour les phosphaferrrocènes présentant des substitutions allyliques sur les deux cycles par métathèse en utilisant des catalyseurs énantiomériquement purs du type Schrock-Hoveyda. Cette méthode sophistiquée idéale en termes d'économie d'atomes a permis l'obtention du complexe énantiomériquement enrichi avec de très bons excès énantiomériques. Cependant si le produit de départ est relativement difficile d'accès et la fonctionnalisation postérieure du produit n'est pas évidente, l'intérêt d'une telle démarche est claire (Schéma V.10).¹⁴

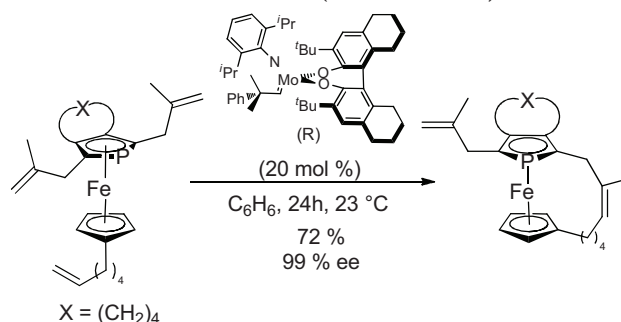


Schéma V.10. Désymétrisation énantiosélective réalisée par l'équipe d'Ogasawara.

¹³ Cabon, Y. ; Carmichael, D. ; Le Goff, X. F. *Organometallics* **2009**, 28, 370.

¹⁴ Ogasawara, M. ; Watanabe, S. ; Nakajima, K. ; Takayashi, T. *J. Am. Soc. Chem.* **2010**, 132, 2136.

Dans le cadre de notre travail, nous avons essayé de mettre au point un procédé apparenté à une désymétrisation en utilisant des produits bien plus faciles d'accès et plus adaptés à une élaboration ultérieure. Notons que la synthèse¹⁵ et l'élaboration¹⁶ de 2-(menthyl ester)-phosphamétallocènes substitués en position 5 ont été réalisées récemment au laboratoire. La résolution est réalisée par cristallisation des diastéréoisomères à une bonne échelle (Schéma V.11).

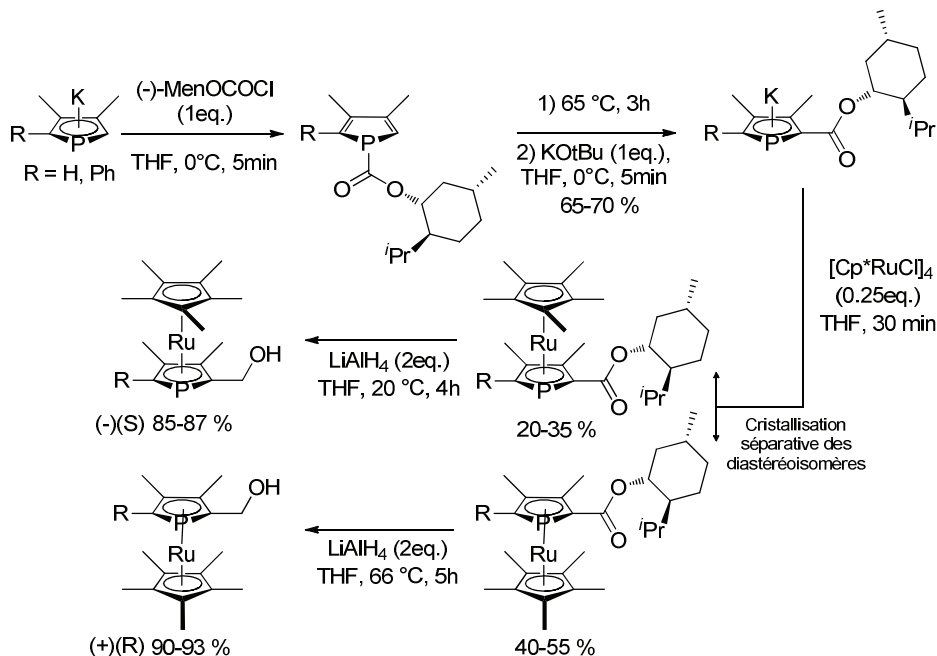


Schéma V.11. Synthèse et élaboration de 2-(menthyl ester)-phosphamétallocènes par l'équipe de Carmichael.

Les esters de phosphamétallocènes sont intéressants puisque les phosphamétallocènes sont des espèces robustes face à la réduction mais pouvant être sensibles à l'oxydation. Utiliser ainsi une fonction ayant un carbone au plus haut degré d'oxydation (fonction carboxyle) ouvre des possibilités d'élaboration ultérieure optimale. Les 2,5 diester-phosphamétallocènes permettent l'accès à des ligands présentant d'autres fonctionnalités que les analogues monoesters. Le deuxième groupement ester permet d'introduire une flexibilité synthétique dans la structure du ligand comme par exemple la fixation du ligand sur un support.

Dans le cadre de notre travail, la présence de deux groupements ester permet le développement d'une désymétrisation synthétique avec deux groupements se comportant différemment pouvant donc être considérés comme des protections « orthogonales ». Du fait de la géométrie « sandwich » des phosphamétallocènes ie la chiralité planaire, la présence de deux groupements ester différents induit la formation de deux énantiomères phosphaférocène (Schéma V.12).

¹⁵ Carmichael, D. ; Klankermayer, J. ; Ricard, L. ; Seeboth, N. *Chem. Commun.* **2004**, 1144.

¹⁶ Carmichael, D. ; Goldet, G. ; Klankermayer, J. ; Ricard, L. ; Seeboth, N. ; Stankevici, M. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 5492.

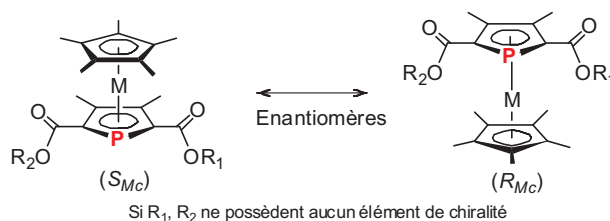


Schéma V.12. Phosphamétallocène et énantiomérisation.

L'introduction d'un groupement ester énantiomériquement pur comme par exemple le (-)-(*S*)-menthyl-ester permet la formation de composés diastéréoisomères puisqu'il y a alors présence de deux éléments de chiralité : le (-)-(*S*)-menthyl-ester et la chiralité planaire (S_{Mc} / R_{Mc}) du phosphamétallocène. La formation de composés diastéréoisomères permettra donc leur séparation par des processus physiques (cristallisation ou bien chromatographie) et ainsi la synthèse de phosphamétallocènes énantiopurs (Schéma V.13).

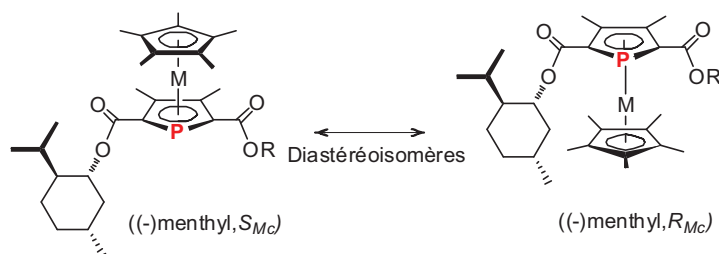


Schéma V.13. Phosphamétallocène et diastéréoisomérie.

Nous nous sommes alors orientés vers la synthèse de composé 2,5-diester phosphaférocène dissymétrique présentant une fonction ester de menthyle et une fonction ester de méthyle.

2. Synthèse du 2,5-diester phosphaférocène dissymétrique V-17 et séparation des diastéréoisomères

Dans une étude préliminaire, il a été constaté qu'il y avait une possibilité de séparer les deux diastéréoisomères et que les structures des deux diastéréoisomères étaient définies. Notre objectif a été de transformer ces premières expériences en chimie fiable et d'appréhender le potentiel de ces produits.

a) Synthèse du 2,5-diester phosphaférocène dissymétrique V-17

Le phosphamétallocène dissymétrique synthétisé est le 2(-)-menthoxycarbonyl-5-methoxycarbonyl-phosphaférocène. La synthèse de ce composé est la suivante.⁴

La coordination du phospholure **V-9** par $[\text{FeCp}^*\text{Cl}(\text{TMEDA})]$ est réalisée dans le THF à 20 °C. Sans protection particulière vis-à-vis de l'air, la phase organique est extraite au dichlorométhane et lavée avec HCl. Après concentration, le produit insoluble au méthanol est alors lavé pour obtenir après filtration un solide orange-rouge **V-17** avec 83 % de rendement en mélange diastéréoisomérique 50/50 (Schéma V.14).

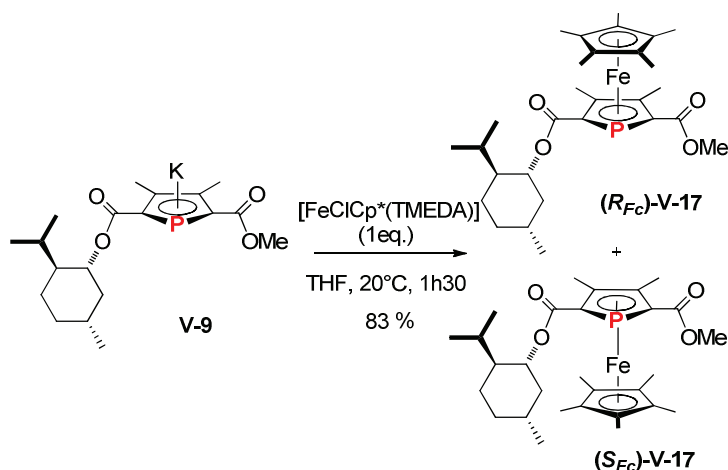


Schéma V.14. Synthèse de V-17.

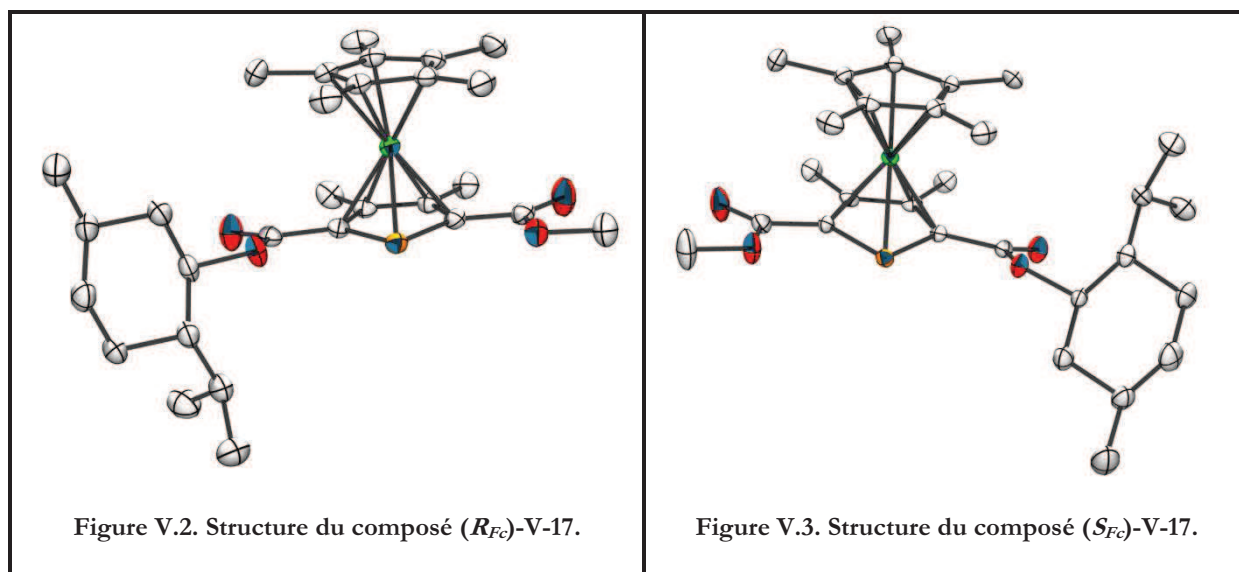
b) Résolution des diastéréoisomères, structure RX, et données RMN

- Résolution des diastéréoisomères

Avec les protocoles optimisés, la séparation des diastéréoisomères de **V-17** est réalisée par lavages successifs dans le méthanol à 60°C. Ce solvant permet de faire précipiter la forme (*R_{Rc}*) pure tandis que le surnageant s'enrichi au fur et à mesure des cristallisations en composé (*S_{Rc}*). Par cristallisations successives, la configuration (*R_{Rc}*) est obtenue avec un excès énantiomérique qui dépasse 99%.

- Comparaison des structures RX

Des cristaux de (*R_{Fc}*)-**V-17** et de (*S_{Fc}*)-**V-17** analysables par RX ont été obtenus par cristallisation dans le méthanol. Les structures RX montrent des longueurs de liaisons et des angles intracycliques classiques pour ce genre de composés (Figure V.2, Figure V.3).⁴



Par ailleurs, la comparaison de la structure de (*R_{Fc}*)-**V-17** ainsi que la structure de (*R_{Rc}*)-**V-10** avec les structures de (*R_{Rc}*)-**V-18**, (*R_{Rc}*)-**V-19**, (*R_{Fc}*)-**V-20** obtenues antérieurement au laboratoire est intéressante (Schéma V.15).

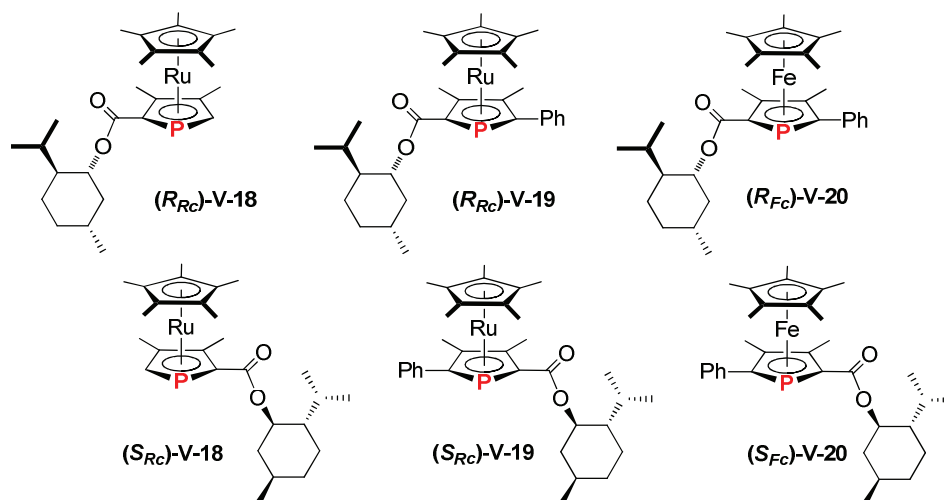


Schéma V.15. Divers composés présents au laboratoire.

De manière récurrente, nous pouvons constater une relation entre le groupe d'espace obtenu pour les cristaux de 2-menthoxycarbonyl-phosphamétalloène et la configuration de l'énantiomère considéré. En effet, tous les composés présentant une configuration (R_{Md}) possèdent un groupe d'espace $P2_12_12_1$ avec des paramètres de mailles extrêmement proches (Tableau V.2). Les divers substituants en position 5 (phényl, méthoxy) semblent posséder une influence stérique similaire autour du cycle phospholyl, et occupent un espace limité. Ces groupements auraient donc une influence assez faible sur la forme de la maille (Tableau V.2). Cependant, l'invariance du groupe d'espace semble être liée de manière assez forte à la configuration du groupement ester de menthyl. La cohérence des données des mailles des complexes de configuration R confirme l'invariance de structure avec seulement quelques légères différences.

<i>Config</i>	<i>M</i>	<i>5-</i>	<i>Groupe d'espace</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i> (Å)
(R_{Rc})-V-19	Ru	Ph	$P2_12_12_1$	10.085(5)	11.771(5)	26.420(5)
(R_{Fc})-V-20	Fe	Ph	$P2_12_12_1$	9.945(5)	11.628(5)	26.509(5)
(R_{Fc})-V-17	Fe	CO ₂ Me	$P2_12_12_1$	9.983(1)	11.259(1)	24.806(1)
(R_{Rc})-V-10	Ru	CO ₂ Me	$P2_12_12_1$	10.121(1)	11.472(1)	24.698(1)

Tableau V.2. Comparaison des groupes d'espaces et mailles de quelques phosphamétalloènes dissymétriques.

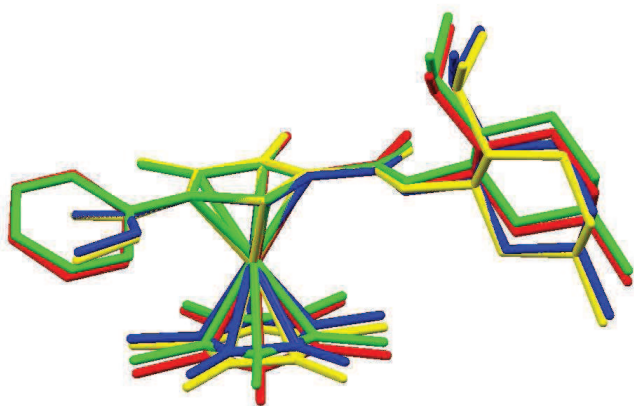


Figure V.4. Superposition des structures des 4 composés : (R_{Rc}) -V-19 (rouge), (R_{Fc}) -V-20 (vert), (R_{Fc}) -V-17 (bleu), et (R_{Rc}) -V-10 (jaune).

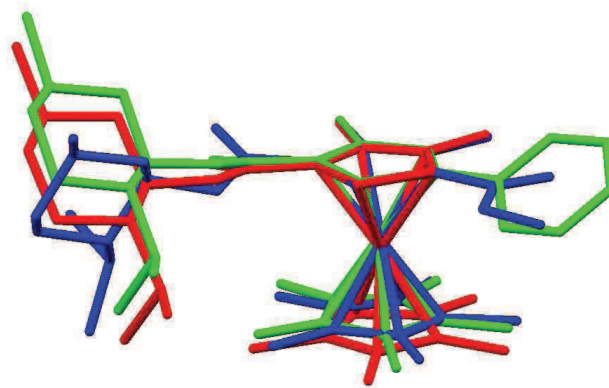


Figure V.5. Superposition des structures des 3 composés : (S_{Fc}) -V-18 (rouge), (S_{Fc}) -V-20 (vert), (R_{Fc}) -V-17 (bleu).

Mise à part l'augmentation de la distance inter cycles d'environ 9 % due à l'accroissement du rayon atomique en passant du fer au ruthénium, la superposition des quatre complexes (R_{Rc}) -V-19, (R_{Fc}) -V-20, (R_{Fc}) -V-17, et (R_{Rc}) -V-10 de configuration (R_{Me}) montrent une grande ressemblance notamment dans l'orientation du groupement menthyle (Figure V.4).¹⁷ On peut noter que pour les composés de configuration (R_{Me}) , le groupement isopropyle du menthyle est orienté du côté opposé au fragment MCp*, et peut ainsi protéger la fonction carbonyle d'une attaque par une trajectoire exo au phosphamétallocène.

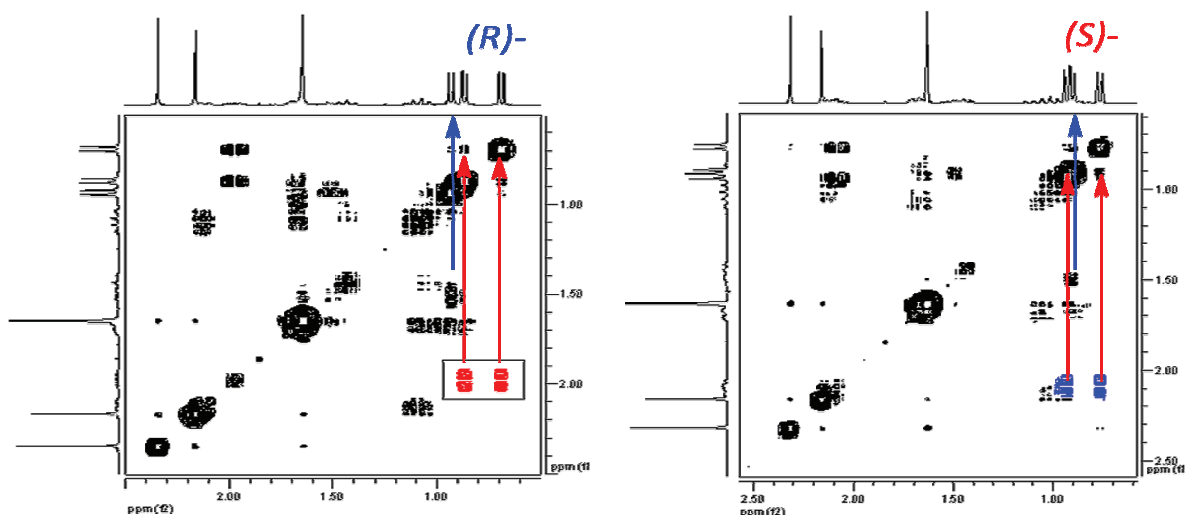
La superposition des structures (S_{Me}) (Figure V.5) montre que contrairement aux structures (R_{Me}) , les groupements ester de menthyle n'ont pas une orientation bien définie.

- Comparaison des données RMN

L'invariance apparente des structures (R_{Me}) est intéressante dans le contexte d'une relation empirique qui relie la nature de configuration (R_{Me}) ou (S_{Me}) aux déplacements chimiques des protons iPr et Me des esters de menthyle-phosphamétallocène mise en évidence précédemment au laboratoire.¹⁸

Pour les diastéréoisomères de configuration (S_{Me}) , le méthyle du groupement ester de menthyl a un déplacement compris entre ceux des isopropyles. Tandis que pour ceux de la configuration (R_{Me}) , les déplacements chimiques du méthyle de l'ester de menthyle sont dans une zone de déplacement chimique légèrement supérieure à celle des isopropyles.

¹⁷ En 2011, une recherche CCDC des structures présentant une formule générale $[M(\eta^5-PC_4)(\eta^5-C_5)]$ avec le choix sur les carbones a donné 66 réponses pour $M=Fe$ avec une distance moyenne Fe-centroïde du phospholyl de 1.640 Å et 12 pour $M=Ru$ avec une moyenne de 1.810 Å.

Figure V.6. Spectres COSY- ^1H des composés (R_{Fc})-V-20 et (S_{Fc})-V-20 (iPr : rouge, Me : bleu).¹⁸

Sur les spectres COSY- ^1H , les six protons méthyle du groupement i-Pr apparaissent sous forme de deux doublets et sont tous les deux couplés au proton CH de l'isopropyle. Le doublet correspondant au méthyle vient compléter le set de trois doublets et sa position semblerait être une indication de la stéréochimie de la chiralité planaire (Figure V.6).

Cette observation avait été effectuée pour sept diastéréoisomères de phosphamétalloènes présentant différents centres métalliques (Fe, Ru, Mn).¹⁸ Les deux diastéréoisomères (R_{Fc})-V-17 et (S_{Fc})-V-17 semblent bien également suivre cette relation empirique (Tableau V.3, Tableau V.4). Il semble donc que cette relation empirique entre orientation et déplacement chimique puisse servir d'outil de diagnostic de la configuration de la chiralité planaire.

Composé	M	δ (^{31}P)	δ (i-Pr _a)	δ (Me)	δ (i-Pr _b)
(S_{Fc})-V-18 ¹⁸	Ru	-38.6	0.93 (d, 7.0 Hz)	0.89 (d, 6.5 Hz)	0.77 (d, 7.0 Hz)
(S_{Rc})-V-19 ¹⁸	Ru	-28.6	1.00 (d, 7.0 Hz)	0.96 (d, 6.5 Hz)	0.85 (d, 7.0 Hz)
CD_2Cl_2 -70°C	-	-	0.90 (d, 6.6 Hz)	0.86 (d, 6.1 Hz)	0.72 (d, 6.1 Hz)
(S_{Rc})-V-20 ¹⁸	Fe	-40.8	0.93 (d, 7.0 Hz)	0.90 (d, 6.6 Hz)	0.77 (d, 7.0 Hz)
(S_{Fc})-V-17 ^a	Fe	-32.9	0.91 (d, 6.9 Hz)	0.86 (d, 6.5 Hz)	0.75 (d, 7.0 Hz)

Tableau V.3. Déplacements chimiques en RMN ^1H des composés (S_{Mc}).

Composé	M	δ (^{31}P)	δ, J_{HH} (i-Pr _a)	δ, J_{HH} (Me)	δ, J_{HH} (i-Pr _b)
(R_{Fc})-V-18 ¹⁸	Ru	-36.2	0.91 (d, 6.4 Hz)	0.89 (d, 7.0 Hz)	0.73 (d, 7.0 Hz)
(R_{Rc})-V-19 ¹⁸	Ru	-25.4	0.97 (d, 6.5 Hz)	0.92 (d, 7.1 Hz)	0.79 (d, 7.1 Hz)
CD_2Cl_2 -70°C	-	-	0.90 (d, 6.6 Hz)	0.84 (d, 7.0 Hz)	0.66 (d, 7.0 Hz)
(R_{Rc})-V-20 ¹⁸	Fe	-39.3	0.93 (d, 6.5 Hz)	0.87 (d, 7.0 Hz)	0.69 (d, 7.0 Hz)
(R_{Fc})-V-17 ^a	Fe	-30.1	0.94 (d, 6.9 Hz)	0.88 (d, 6.4 Hz)	0.77 (d, 7.0 Hz)

Données obtenues dans CDCl_3 mais une comparaison a été effectuée dans les deux solvants et aucune modification de l'ordre des pics, des constantes de couplage et des déplacements chimiques n'a été observée.¹⁸

^a Données obtenues dans CD_2Cl_2

Tableau V.4. Déplacements chimiques en RMN ^1H des composés (R_{Mc}).

¹⁸ Données obtenues lors de la thèse de doctorat à l'Ecole Polytechnique du Dr. Nicolas Seeboth (2005).

Etant donnée les structures des conformères (S_{Me}), on pourrait penser que les groupements menthyle n'ont pas une orientation bien définie. On pourrait se demander si cette orientation serait sensible à la température. Ainsi la validité de la règle empirique est remise en question. L'analyse des spectres proton et COSY- ^1H à basse température ($-70\text{ }^\circ\text{C}$) des composés (R_{Re})-**V-19** et (S_{Re})-**V-19** a été réalisé au cours de ce travail et a révélé que la relation empirique décrite ci-dessus à température ambiante est bien vérifiée à basse température.

L'analyse par RMN permet de sonder la règle empirique rapidement pour tous les composés dérivant d'un ester de menthyle de configuration connue et donnée. Les produits disubstitués ici ont l'avantage de permettre de varier le groupement en position 5 tout en gardant une chiralité plane connue et définie. Ceci permet d'interpréter les déplacements chimique relatifs des groupements méthyle de l'ester de menthyle en position 2 sans avoir à vérifier la chiralité plane par rayons X comme c'était le cas jusqu'à présent. Nous verrons que cette règle est respectée pour tous les produits synthétisés ci-après.

c) Intérêt et stratégie

La disponibilité de complexes diastéréomériquement purs possédant des fonctions ester en positions 2 et 5 donne la possibilité de développer des synthèses commençant par différents diastéréoisomères et convergeant vers le même énantiomère pour le produit final. Dans l'industrie, pour un procédé donné, un seul énantiomère sera utile. Une méthode qui permet la conversion totale des deux diastéréoisomères de départ en un seul énantiomère à l'arrivée est donc très intéressante.

Pour des raisons de commodité de synthèse, une approche (complémentaire mais identique sur le plan méthodologique) permettant la formation d'un seul énantiomère en partant des deux diastéréoisomères du diester du départ a été ciblée. A nouveau, notre stratégie de désymétrisation se fonde sur la plus grande réactivité du groupement ester de méthyle par rapport au groupement ester de menthyl. Cette réactivité différentielle permet des réactions indépendantes sur les deux esters.

3. Obtention de phosphines chirales énantiopures par désymétrisation

a) Synthèse du dérivé clé **V-21**

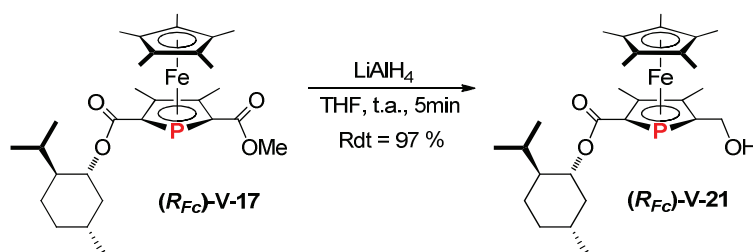


Schéma V.16. Synthèse de (R_{Fc})-**V-17**.

Tout d'abord, le diester dissymétrique (R_{Fc})-**V-17** de départ réagit avec le LiAlH_4 dans le THF à $20\text{ }^\circ\text{C}$ en 5 minutes. Après contrôle de la réaction par RMN ^{31}P et disparition du réactif, le milieu réactionnel est traité avec de l'eau acidifiée puis la phase aqueuse est extraite au

dichlorométhane. Après évaporation des solvants, un solide jaune-orangé (**(R_{Fc})-V-21**) stable à l'air est isolé avec un rendement de 97 % (Schéma V.16).

La formation du composé (**(R_{Fc})-V-21**) se fonde clairement sur la différence de réactivité vis à vis de la réduction des deux esters ; dans les conditions douces, seul l'ester méthylique réagit. Ce composé est le composé de départ à partir duquel la synthèse des deux énantiomères phosphines est possible.

*b) Synthèse de l'énantiomère phosphine phosphaférocène (**(S_{Fc})-V-23**)*

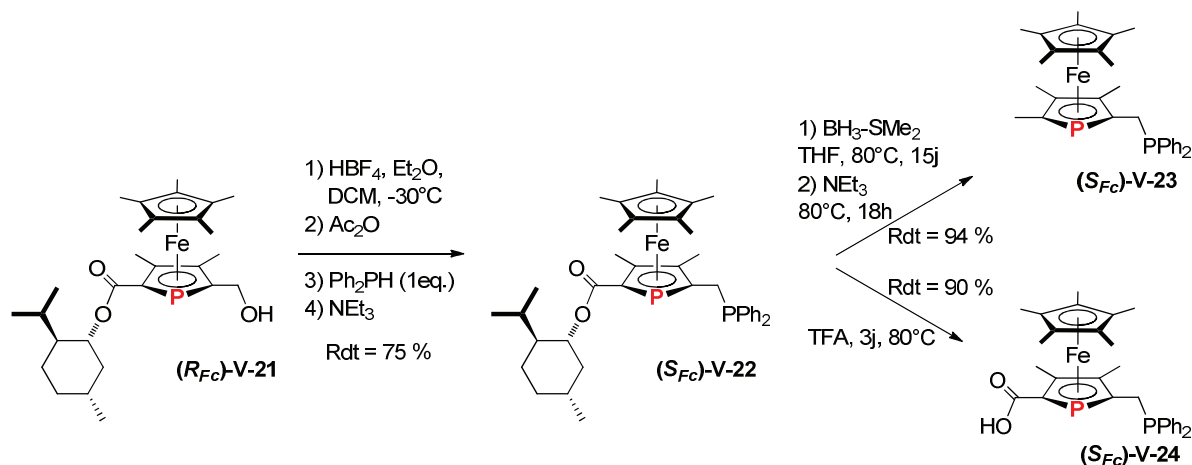


Schéma V.17. Schéma de synthèse de phosphaférocènes diastéréoisomériquement purs et de (**(S_{Fc})-V-23**).

La synthèse du composé (**(S_{Fc})-phosphine phosphaférocène (**(S_{Fc})-V-23**) est réalisée en deux étapes (Schéma V.17).**

La première étape permet la substitution de l'alcool (**(R_{Fc})-V-21**) par la phosphine après la formation intermédiaire du cation correspondant. Les phosphaférocènes méthanol, tout comme les phospharuthénocènes vus précédemment, forment généralement assez facilement le cation correspondant par traitement par des acides. En plaçant le composé (**(R_{Fc})-V-21**) dans le dichlorométhane à -30 °C et en ajoutant successivement l'acide HBF₄ dans l'éther puis Ac₂O afin de former l'espèce cationique correspondante et enfin la phosphine Ph₂PH, l'adduit protoné de la phosphine est alors formé. Cet adduit protoné est alors déprotoné par NEt₃. Après lavage à l'eau légèrement acidifiée afin d'éliminer l'excédent d'amine et extraction au dichlorométhane, un solide orange (**(S_{Fc})-V-22** stable à l'air est isolé avec 75 % de rendement et caractérisé entièrement.

La seconde étape transforme le groupement ester menthylique en groupement méthyle. Le composé (**(S_{Fc})-V-22** réagit avec un très grand excès de BH₃-SMe₂ (30 eq.) dans le THF à 80°C pendant 15 jours. Lors de cette réaction qui se réalise dans des conditions très dures, la fonction phosphine est tout d'abord protégée par un équivalent de BH₃ puis la réduction du groupement ester menthylique en groupement méthyle a lieu. Après contrôle de la réaction par RMN ³¹P, l'ajout de NEt₃ à 80°C pendant 18 heures permet la déprotection de la phosphine. Après lavage le composé (**(S_{Fc})-V-23** est isolé avec un rendement de 94 %.

Par ailleurs, l'acide carboxylique (**(S_{Fc})-V-24** a pu être synthétisé par ajout de TFA pendant 3 jours à 80 °C. Ainsi, la fonction ester menthylique est transformée en acide carboxylique. Après

traitement aqueux et extraction, le composé **(*S_{Fe}*)-V-24** est obtenu avec un rendement de 90 %. Ce composé est particulièrement intéressant pour synthétiser à plus ou moins long terme des phosphamétalloènes présentant des substitutions peptidiques. Un greffage sur support solide peut également être envisagé.

Les composés **(*R_{Fe}*)-V-21** à **(*S_{Fe}*)-V-24** ont été caractérisés par RMN ^{31}P (Tableau V.5), ^1H et ^{13}C .

RMN ^{31}P (CD_2Cl_2)	δ (ppm), J_{PP} (Hz)
(<i>R_{Fe}</i>)-V-17	-30.1 (-32.9 ((<i>S_{Fe}</i>)-V-17))
(<i>R_{Fe}</i>)-V-21	-44.0
(<i>S_{Fe}</i>)-V-22	-12.2 (d, 23.0), -42.5 (d, 23.0)
(<i>S_{Fe}</i>)-V-23	-12.6 (d, 25.5), -60.2 (d, 25.5)
(<i>S_{Fe}</i>)-V-24	-11.8 (d, 25.5), -41.1 (d, 25.5)
(<i>R_{Fe}</i>)-V-25	-44.7
(<i>R_{Fe}</i>)-V-26	-61.5
(<i>R_{Fe}</i>)-V-27	-12.6 (d, 25.5), -60.0 (d, 25.5)

Tableau V.5. Déplacements chimiques en RMN ^{31}P dans CD_2Cl_2 .

c) Synthèse de l'énantiomère phosphine phosphaferrrocène **(*R_{Fe}*)-V-27**

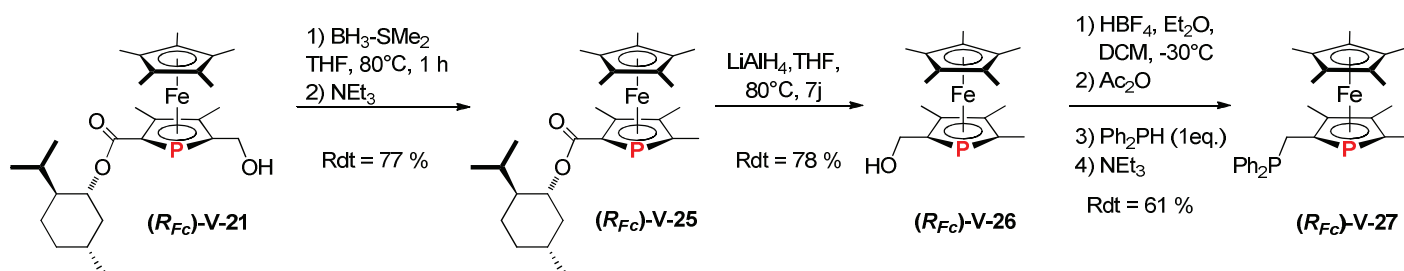


Schéma V.18. Schéma de synthèse de phosphaferrrocènes diastéréoisomériquement purs et de **(*R_{Fe}*)-V-23**.

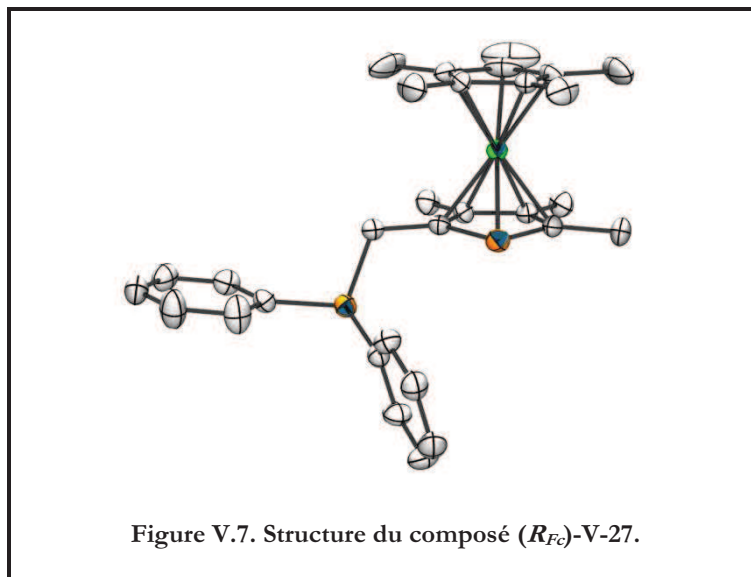
L'obtention du second énantiomère du composé phosphine, la **(*R_{Fe}*)-phosphine phosphaferrrocène (*R_{Fe}*)-V-27**, est réalisée en partant à nouveau du même composé de départ **(*R_{Fe}*)-V-21** mais en réalisant les réactions à « l'opposé » de précédemment. La fonction alcool est d'abord réduite au lieu de réagir avec un nucléophile puis l'ester menthylique est transformé en alcool (Schéma V.18).

Le composé **(*R_{Fe}*)-V-21** est placé en présence de $\text{BH}_3\text{-SMe}_2$ dans le THF à 80 °C pendant une heure. Ces conditions de réaction plus douces que pour la transformation entre **(*S_{Fe}*)-V-22** et **(*S_{Fe}*)-V-23** permettent de réduire la fonction alcool en méthyle sans que la fonction ester menthylique ne réagisse. Après traitement, le composé **(*R_{Fe}*)-V-25** est obtenu sous forme d'un solide jaune-vert avec 77 % de rendement. La fonction ester menthylique de **(*R_{Fe}*)-V-25** est alors réduite en alcool par action de LiAlH_4 dans le THF pendant 7 jours à 80 °C. Le composé **(*R_{Fe}*)-V-26** est obtenu avec 78 % de rendement et isolé sous la forme d'une poudre légèrement sensible à l'air. Enfin, afin de substituer la fonction phosphine à la fonction alcool, la même procédure expérimentale que pour la formation du composé **5** est utilisée. Le composé **(*R_{Fe}*)-V-26** est placé dans le dichlorométhane puis sont ajoutés assez rapidement HBF_4 , Ac_2O et la phosphine Ph_2PH .

Après traitement avec NEt_3 afin de déprotoner la phosphine, le solide jaune **(R_{Fc})-V-27** légèrement sensible à l'air est obtenu avec 61 % (Schéma V.XX).

Les mêmes évolutions sont observées en ce qui concerne les déplacements chimiques en RMN ^{31}P pour les composés **(R_{Fc})-V-25** à **(R_{Fc})-V-27** que pour les composés **(R_{Fc})-V-17** à **(S_{Fc})-V-24** (Tableau V.5).

Des cristaux analysables par diffraction des rayons X ont de plus été obtenus pour le composé **(R_{Fc})-V-27** par cristallisation dans le méthanol chaud (Figure V.7).

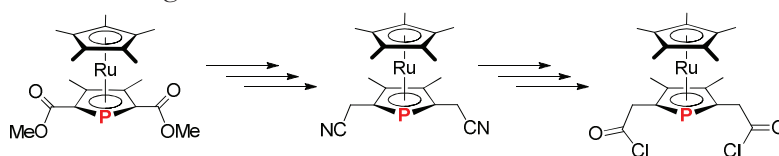


A partir d'un diastéréoisomère initial du diester dissymétrique **3**, la synthèse des deux composés phosphine énantiomères **(S_{Fc})-V-23** et **(R_{Fc})-V-27** a été réalisée. La stratégie utilisée afin de résoudre le mélange de diastéréoisomères est efficace, sans réelle perte de produit ou utilisation d'une copule chirale, ce qui réduit le coût de l'obtention d'énantiomères purs de phosphamétallocènes.

Conclusion

Nous avons réussi à prouver le principe de fonctionnement de notre stratégie d'homologation et de désymétrisation des phosphamétallocènes même si nous n'avons pas réussi pour le moment à synthétiser le di(acide) phosphamétallocène dissymétrique qui permettrait d'homologuer la structure du macrocycle. Cependant, le principe de la désymétrisation ayant été montré, nous pourrions développer une chimie de macrocycles porphyrinogènes énantiomériquement purs.

Par ailleurs, la di-homologation par une double cyanation pourrait permettre l'obtention de di(chlorure d'acyle) phosphamétallocènes symétriques doublement homologués. Cette double homologation pourrait alors permettre la formation de macrocycles avec une cavité plus importante de 18 ou 20 chaînons en incorporant respectivement un ou deux phosphamétallocènes homologués.



De plus, nous avons réussi à obtenir des phosphines chirales présentant une certaine modularité essentielle pour des applications industrielles ainsi que dans les processus catalytiques impliquant des phosphoferrocènes. En effet, il existe un développement croissant de la conception et de l'utilisation de phosphine-ferrocène¹⁹ depuis une vingtaine d'année dû à de très bonne activité des ligands dérivés de l'amine de Ugi.²⁰ Les propriétés stériques et électroniques de ces ligands peuvent être modifiées très facilement ce qui contribue à leur intérêt. Ces composés ont permis des synthèses industrielles de composés tels que : metolachlor,²¹ biotine,²² dihydrojasmonate,²³ naphtylalanines,²⁴ un antihypertenseur,²⁵ et un récepteur antagoniste de mélatonine.²⁶

L'obtention du phosphoferrocène acide/phosphine est aussi très intéressante puisque grâce à ce genre de composé, une grande variabilité de fonctions (oxazoline...) peut être obtenue

¹⁹ a) Blaser, H. U.; Chen, W. In *Phosphorus Ligands in Asymmetric Catalysis*; Boerner, A., Ed.; VCH: Weinheim, **2008**, 393. b) Arrayas, R. G.; Adrio, J.; Carretero, J. C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7674. c) Barbaro, P.; Bianchini, C.; Giambastiani, G.; Parisel, S. L. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2131. d) Atkinson, R. C. J.; Gibson, V. C.; Long, N. J. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 313. e) Colacot, T. J. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3101. f) *Chiral Ferrocenes in Asymmetric Catalysis: Synthesis and Applications*. Dai, L-X; Hou, X-L (Eds) Wiley VCH (Weinheim) **2010**; g) *Ferrocenes. Ligands, Materials and Biomolecules*; Stepnicka, P., Ed.; Wiley: Sussex, England, **2008**. h) *Ferrocenes. Homogenous Catalysis, Organic Synthesis, Material Science*; Togni, A., Hayashi, T., Eds.; VCH: Weinheim, Germany, **1995**.

²⁰ a) Marquarding, D.; Klusacek, H.; Gokel, G.; Hoffmann, P.; Ugi, I. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 5389. b) On peut noter que ces ligands ont aussi été préparés avec des précurseurs tels que les précurseurs sulfoxide de Kagan: Ferber, B.; Kagan, H. B. *Adv. Syn. Catal.* **2007**, *349*, 493.

²¹ a) Blaser, H. U.; Hanreich, R.; Schneider, H.-D.; Spindler, F.; Steinacher, B. In *Asymmetric Catalysis on Industrial Scale; Challenges, Approaches and Solutions*; Blaser, H., Schmidt, E., Eds.; Wiley VCH: Weinheim, **2004**, 55.

²² McGarrity, J.; Spindler, F.; Fuchs, R.; Eyer, M.; "Asymmetric hydrogenation of furolimidazol derivatives" Eur Pat 0624587 Lonza AG:Switzerland, 17 Nov **1994**.

²³ Dobbs, D. A.; Vanhessche, K. P. M.; Bazi, E.; Rautenstrauch, V.; Lenoir, J. Y.; Genet, J. P.; Wiles, J.; Bergens, S. H. *Angew. Chem.- Int. Ed* **2000**, *39*, 1992.

²⁴ Boaz, N. W.; Large, S. E.; Ponasik, J. A.; Moore, M. K.; Barnette, T.; Nottingham, W. D. *Org. Process Res. Dev.* **2005**, *9*, 472.

²⁵ Herold, P.; Stutz, S.; in *Preparation of (R)-2-alkyl-3-phenylpropionic acids*, World Pat 0202500 to Speedel Pharma AG, Czech Republic, 10 Jan **2002**.

²⁶ Yamashita, M.; Yamano, T. *Chem. Lett.* **2009**, *38*, 100.

afin de pouvoir par exemple greffer des phosphoferrocènes sur des supports solides ou les engager dans des synthèses peptidiques. En considérant la base faible conjuguée du ligand phosphoferrocène phosphine-acide, on pourrait espérer qu'elle puisse participer à des cycles catalytiques de manière intramoléculaire comme dans le mécanisme d'arylation au palladium pour lequel il a été montré que la base telle que l'acétate du précurseur de palladium pouvait jouer un rôle intermoléculaire mais aussi intramoléculaire au sein du cycle catalytique.²⁷ Par ailleurs, dans le domaine de l'organocatalyse, l'équipe de Zhao a mis en évidence que les interactions ioniques entre des ions carboxylates et ammonium pouvaient être utilisées afin de former des organocatalyseurs par auto-assemblage permettant des synthèses de Michael énantiosélectives.²⁸ On pourrait également envisager de déprotoner l'acide phosphoferrocène/phosphine avec différents sels d'ammonium afin d'obtenir facilement une librairie de divers catalyseurs.

²⁷ a) Davies, D. L.; Donald, S. M. A.; Macgregor, S. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13754. b) Garcia-Cuadrado, D.; de Mendoza, P.; Braga, A. A. C.; Maseras, F.; Echavarren, A. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6880.

²⁸ Mandal, T.; Zhao, C. G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7714.

Partie Expérimentale

PARTIE EXPERIMENTALE

Mode Opérateur général

Sauf mention contraire, toutes les expériences sont effectuées sous atmosphère d'azote suivant des techniques de Schlenk ou dans des boîtes à gants Braun Labmaster 130 ou Braun Labmaster 200B sous atmosphère d'argon.

Les *solvants* sont achetés chez Sigma Aldrich ou SDS et distillés sous azote. Le THF, le DME, et le diéthyléther sont distillés sur sodium-benzophénone. Le diglyme est distillé sur sodium-benzophénone sous pression réduite. Le dichlorométhane (DCM) est distillé sur P_2O_5 . Le méthanol est distillé sur méthanolate de sodium. Le toluène est distillé sur sodium. L'hexane et le pentane sont distillés sur sodium-benzophénone-tétraglyme. L'acétonitrile, la triéthylamine, la pyridine, l' α -picoline et la TMEDA sont distillés sur CaH_2 . Les solvants deutérés sont achetés chez Aldrich. Le chloroforme deutéré est désacidifié avant usage par passage par une petite colonne d'alumine neutre. Les autres solvants deutérés sont utilisés tels quels ou stockés en boîte à gants sur tamis moléculaire 4Å.

Les *colonnes de chromatographie* sont réalisées avec de la silice 63-200 μm achetée chez SDS ou de l'alumine neutre 50-160 μm achetée chez Prolabo comme indiqué.

Analyse

Les *expériences RMN* ont été effectuées sur des spectromètres Bruker Avance 300 opérant à 300 MHz pour le 1H , 75.5 MHz for ^{13}C and 121.5 MHz for ^{31}P . Les spectres ^{31}P sont référencés en externe par H_3PO_4 aqueux à 85%. Les spectres 1H et ^{13}C sont référencés par le signal résiduel du solvant référencé par rapport à Me_4Si . Le traitement des données a été effectué avec les programmes NMR notebook. Abréviations : s (singulet), d (doublet), t (triplet), dd (doublet de doublet), bs (singulet large), vt (triplet virtuel)...

Les *structures cristallographiques* ont été enregistrées sur un diffractomètre Nonius Kappa CCD, résolues avec les programmes SIR97 et SHELXL97 et analysées avec les programmes Platon, Ortep, et Mercury.

Les *analyses élémentaires* ont été effectuées par le service de microanalyse du CNRS à l'ICSN (Gif sur Yvette).

Les *mesures des pouvoirs rotatoires* ont été effectuées sur un polarimètre Perkin Elmer 241 avec la raie D du sodium à 589.3 nm.

Les *spectres de masse* basse résolution ont été effectués à 70eV sur un spectromètre HP 5989B, soit par ionisation chimique à l'ammoniac (CI-MS), soit par impact électronique (EI-MS). Les masses à haute résolution (HRMS) ont été mesurées sur un spectromètre JMS-GCmateII (ionisation par impact électronique).

Les *caractérisations infra rouge* ont été effectuées sur un spectromètre Perkin Elmer 297 sur support de KBr ou par ATR (attenuated total reflection).

Précurseurs et Réactifs

XDPP **I-21** a été préparé selon la procédure publiée.¹ [AuCl(tht)] est préparé selon la procédure établie.² Le silane deutéré DSiMe₂Ph a été préparé selon la procédure décrite dans la littérature.³

RuCl₃·xH₂O (42 % Ru) est acheté chez Strem. FeCl₂ est acheté chez Aldrich avec une pureté de 98 % et utilisé tel quel. Les autres réactifs sont achetés indifféremment chez Acros, Aldrich, Fluka, Lancaster, Strem.

Je tiens à remercier Duncan Carmichael de m'avoir fourni certains produits (synthétisés suivant les références citées) : Cp*H,⁴ Cp*Li, du 1-phényl-3,4-diméthylphosphole **I-24**,⁵ [FeCp*Cl.TMEDA]¹⁰ et de plusieurs lots de phospholures : **I-28** (2-TBS),⁶ **I-42** (2-phényl),⁷ et 2,5-diesters.⁷

[RuCp*Cl]₂ est obtenu à partir de RuCl₃ et du Cp*H selon⁸ et réduit en [RuCp*Cl]₄ selon⁹

[FeCp*Cl.TMEDA]¹⁰ : FeCl₂ (21.1 g, 167 mmol) est placé dans un ballon bicol d'un litre sous azote avec du THF (400 mL) et de la TMEDA (150 mL) tous deux distillés. L'ensemble est agité à température ambiante pendant 1h ce qui conduit à une dissolution quasi-totale de FeCl₂. LiCp* (29.9 g, 168 mmol) est alors ajouté solide, en plusieurs fois, à -30°C. Pour éviter tout contact avec l'air lors de l'ajout, il est placé au départ dans un Schlenk relié au ballon par un coude. Le ballon est ensuite soigneusement fermé et placé au congélateur à -30°C pendant 4 jours. Après remontée à température ambiante, le volume est réduit à environ 400 mL sous vide. Le produit cristallin verdâtre est alors redissous par un léger chauffage (40-50°C) et laissé à nouveau cristalliser pendant 24 h à -30°C. Après filtration, le solide est lavé 2 fois avec 20 mL d'éther et séché sous vide. On recueille 36.7 g (63 %) d'un solide vert-jaune qu'on stocke en boîte à gants.

¹ Mora, G.; Deschamps, B.; van Zutphen, S.; Le Goff, X. F.; Ricard, L.; Le Floch, P. *Organometallics* **2007**, *26*, 1846.

² Uson, R.; Laguna, A. in *Organometallics Syntheses*, Vol.3 p.324; Eds.: R. B. King, J. Eisch, Elsevier Science, Amsterdam, **1986**.

³ Pawlenko S. *Houben Weyl, Methoden der Organischen Chemie*, Bd. 13/5, p. 90, Eds. Müller, E. and Bayer, O. Thieme Verlag, Stuttgart, New York **1980**.

⁴ Kohl, F. X.; Jutzi, P. *Organometallic Syntheses*, Vol.3, Ed. King R. B., Eisch J. J. **1986**, 489.

⁵ Breque, A.; Mathey, F.; Savignac, P. *Synthesis-Stuttgart* **1981**, 983.

⁶ a) Carmichael, D.; Mathey, F.; Ricard, L.; Seeboth, N. *Chem. Commun.* **2002**, 2976. b) Cabon, Y. *Thèse de Doctorat, Ecole Polytechnique* **2008**.

⁷ a) Holand, S.; Mathey, F.; Fischer, J. *Polyhedron* **1986**, *5*, 1413. b) Seeboth, N. *Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique* **2005**.

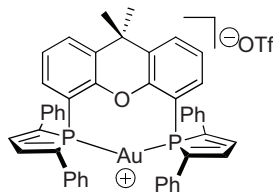
⁸ a) Fagan, P. J.; Ward, M. D.; Calabrese, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1698. b) Koelle, U.; Kossakowski *Inorganic Syntheses* **1992**, *29*, 225.

⁹ Fagan, P. J.; Ward, M. D.; Calabrese, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1698.

¹⁰ Jonas, K.; Klusmann, P.; Goddard, R. *Zeitschrift Fur Naturforschung Section B* **1995**, *50*, 394.

Partie II Chapitre II

II-13-OTf [Au(XDPP)][OTf].



A une solution de [AuCl(tht)] (94.5 mg, 0.29 mmol) dans du dichlorométhane (3 mL) est ajouté à température ambiante le ligand XDPP **I-21** (200 mg, 0.29 mmol). Le mélange réactionnel est agité pendant 5 minutes. La fin de la réaction est contrôlée par RMN ^{31}P . Le sel triflate d'argent (75.7 mg, 0.29 mmol) est ajouté à température ambiante. Le mélange réactionnel est agité pendant 15 minutes. Le solide obtenu est filtré sous azote et les solvants évaporés. Après le lavage du solide par de l'hexanes, et évaporation des solvants, un solide jaune est obtenu **II-13-OTf** (295 mg, 98%).

Procédure identique pour les complexes [Au(XDPP)][X] **II-13-X** avec X = BF_4 , PF_6 , NTf_2 .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (CD_2Cl_2): δ 14.9 (s).

^1H RMN (CD_2Cl_2):

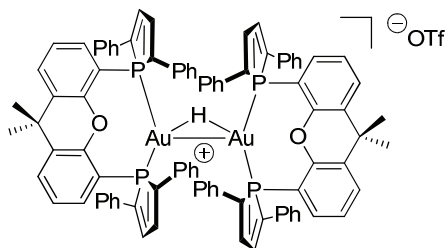
δ 1.56 (s, 6H, CH_3 xanthène), 6.99-7.05 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{xanthène}}$), 7.1 (t, 2H, $\text{CH}_{\text{xanthène}}$), 7.14-7.27 (m, 12H, H meta/para phényle), 7.6 (d, 4H, $J_{\text{HP}} = 27$ Hz, H_β phosphole), 7.51-7.57 (m, 8H, H ortho phényle), 7.58-7.62 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{xanthène}}$).

^{13}C RMN (CD_2Cl_2):

δ 29.7 (s, CH_3 xanthène), 35.7 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ xanthène), 110.1 (vt, $\sum J = 46.4$ Hz, $\text{C}_{\text{xanthène}}\text{P}$), 125.4 (vt, $\sum J = 8$ Hz, CH_{Ar}), 125.3 (vt, $\sum J = 8$ Hz, CH_{Ar}), 128.4 (s, CH_{Ar}), 128.6 (s, CH_{Ar}), 129.2 (s, CH_{Ar}), 130.0 (s, CH_{Ar}), 131.9 (vt, $\sum J = 14.8$ Hz, C_{Ar}), 135.3 (vt, $\sum J = 5$ Hz, C_{Ar}), 135.6 (vt, $\sum J = 18$ Hz, C_β phosphole), 144.3 (vt, $\sum J = 48$ Hz, C_α phosphole), 154.6 (vt, $\sum J = 11$ Hz, CO).

Analyse élémentaire : Calculé pour $\text{C}_{48}\text{H}_{36}\text{AuF}_3\text{O}_4\text{P}_2\text{S}$: C, 56.26; H, 3.54. Trouvé : C, 56.20; H, 3.57.

II-16-OTf [(XDPP)Au-H-Au(XDPP)][OTf].



A une solution du complexe **II-13-OTf** (139 mg, 0.13 mmol) dans le THF (2 mL) est ajouté à -78°C le silane HSiMe_2Ph (10.5 μL , 0.065 mmol). La fin de la réaction est confirmée par RMN ^{31}P . On laisse le mélange revenir à température ambiante. Le produit, qui précipite, est alors filtré sous azote. La solide correspond est lavé avec du diéther. Après évaporation du solvant, un solide jaune-brun est alors isolé **II-16-OTf** (180 mg, 70%).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (CD_2Cl_2): δ 23.8 (s).

^1H RMN (CD_2Cl_2):

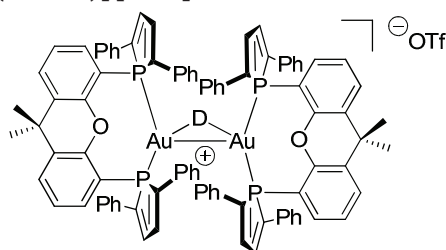
δ 1.56 (s, 12H, CH_3 _{xanthene}), 6.35 (m, 8H, $\sum J_{\text{HP}} = 23$ Hz, H_β phosphole), 6.75 (m, 4H, $\text{CH}_{\text{xanthene}}$), 6.95 (t, 4H, $J = 8.4$ Hz, $\text{CH}_{\text{xanthene}}$), 7.05-7.25 (m, 32H, $\text{H}_{\text{meta/ortho phényle}}$), 7.36 (m, 8H, $\text{H}_{\text{para phényle}}$), 7.42-7.50 (dd, 4H, $\text{CH}_{\text{xanthene}}$).

^{13}C RMN (CD_2Cl_2):

δ 31.3 (s, CH_3 _{xanthene}), 39.34 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ _{xanthene}), 115.21 (m, $\sum J = 35.6$ Hz, $\text{C}_{\text{xanthene P}}$), 128.24 (s, CH_{Ar}), 129.4 (s, CH_{Ar}), 131.18 (s, CH_{Ar}), 131.98 (s, CH_{Ar}), 132.18 (s, CH_{Ar}), 134.19 (s, CH_{Ar}), 137.01 (m, $\sum J = 15$ Hz, CH_{Ar}), 137.81 (m, $\sum J = 15$ Hz, C_β phosphole), 138.19 (m, $\sum J = 5$ Hz, C_{Ar}), 149.63 (m, $\sum J = 44$ Hz, C_α phosphole), 159.27 (m, $\sum J = 13$ Hz, CO).

Analyse élémentaire : Calculé pour $\text{C}_{95}\text{H}_{73}\text{Au}_2\text{F}_3\text{O}_5\text{P}_4\text{S}$: C, 60.01; H, 3.87. Trouvé: C, 60.05; H, 3.90.

II-17-OTf [(XDPP)Au-D-Au(XDPP)][OTf].



A une solution du complexe **II-13-OTf** (152 mg, 0.15 mmol) dans le THF (2mL) est ajouté à -78°C le silane DSiMe_2Ph (11.6 μL , 0.075mmol). La fin de la réaction est confirmée par RMN ^{31}P . On laisse le mélange revenir à température ambiante. Le produit, qui précipite, est alors filtrer sous azote. La solide correspond est lavé avec du diéthylerther. Après évaporation du solvant, un solide jaune-brun est alors isolé **II-17-OTf** (190 mg, 67%).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (CD_2Cl_2): δ 23.8 (pt, $J_{\text{DP}} = 8.4$ Hz).

^1H RMN (CD_2Cl_2):

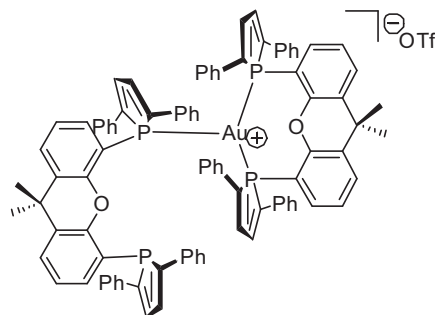
δ 1.56 (s, 12H, CH_3 _{xanthene}), 6.35 (m, 8H, $\sum J_{\text{HP}} = 23$ Hz, H_β phosphole), 6.75 (m, 4H, $\text{CH}_{\text{xanthene}}$), 6.95 (t, 4H, $J = 8.4$ Hz, $\text{CH}_{\text{xanthene}}$), 7.05-7.25 (m, 32H, $\text{H}_{\text{meta/ortho phényle}}$), 7.36 (m, 8H, $\text{H}_{\text{para phényle}}$), 7.42-7.50 (dd, 4H, $\text{CH}_{\text{xanthene}}$).

^2D RMN (CH_2Cl_2): δ 7.0 (q, $J_{\text{DP}} = 8.4$ Hz).

^{13}C RMN (CD_2Cl_2):

δ 31.3 (s, CH_3 _{xanthene}), 39.34 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ _{xanthene}), 115.21 (m, 35.6 Hz, $\text{C}_{\text{xanthene P}}$), 128.24 (s, CH_{Ar}), 129.4 (s, CH_{Ar}), 131.18 (s, CH_{Ar}), 131.98 (s, CH_{Ar}), 132.18 (s, CH_{Ar}), 134.19 (s, CH_{Ar}), 137.01 (m, $\sum J = 15$ Hz, CH_{Ar}), 137.81 (m, $\sum J = 15$ Hz, C_β phosphole), 138.19 (m, $\sum J = 5$ Hz, C_{Ar}), 149.63 (m, $\sum J = 44$ Hz, C_α phosphole), 159.27 (m, $\sum J = 13$ Hz, CO).

Analyse élémentaire : Calculé pour $\text{C}_{95}\text{H}_{72}\text{DAu}_2\text{F}_3\text{O}_5\text{P}_4\text{S}$: C, 59.97; H, 3.92. Trouvé: C, 60.04; H, 3.89.

II-18-OTf [Au(XDPP)₂][OTf].**1- 1ère procédure**

Le complexe **II-13-OTf** (30mg, 1 equiv.) est placé dans un schlenck sous azote. Après ajout du dichlorométhane et du ligand XDPP **I-21** (19.9mg, 1equiv.), le mélange est agité à température ambiante. La fin de la réaction est contrôlée par RMN ³¹P. Après évaporation des solvants, le solide obtenu est lavé avec du diéthyléther. Un solide orange **II-18-OTf** est obtenu (50mg, 90%).

2- 2ème procédure

Le complexe **II-16-OTf** (30.1 mg, 0.029 mmol) est placé dans un schlenck sous azote. Après ajout du dichlorométhane (0.6mL), le mélange est agité et chauffé à 50°C pendant 2 heures. Durant la réaction, le mélange réactionnel change de couleur et devient noir indiquant la formation de particules d'or (0). Le spectre RMN ³¹P montre la formation du complexe 8 comme seule espèce phosphorée observable. Après évaporation des solvants, le solide est redissout dans du dichlorométhane (1mL). La poudre noire est alors centrifugée et le surnageant évaporé, un solide orangé se forme correspondant au complexe **II-18-OTf** (25 mg, 93%).

³¹P{¹H} RMN (CD₂Cl₂) : δ -12.4 (s), 16 (d), 40.7 (t).

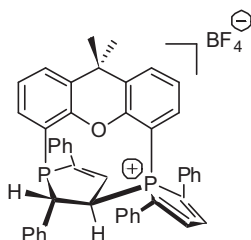
¹H RMN (CD₂Cl₂):

δ 1.19 (s, 6H, CH₃_{xanthene}), 1.41 (s, 6H, CH₃_{xanthene}), 6.28-6.65 (m, 10H, H_{Ar}), 6.66-7.18 (m, 32H, H_{Ar}), 7.2-7.5 (m, 14H, H_{Ar}), 7.51-7.80 (m, 4H, H_{Ar}).

¹³C RMN (CD₂Cl₂):

δ 26.9 (s, CH₃_{xanthene}), 30.4 (s, CH₃_{xanthene}), 33.8 (s, C(CH₃)₂_{xanthene}), 35.63 (s, C(CH₃)₂_{xanthene}), 110.70 (m, ΣJ = 49.7 Hz, C_{xanthene}P), 112.92 (s, ΣJ = 48.2 Hz, C_{xanthene}P), 117.18 (d, J_{CP} = 13.7 Hz, C_{xanthene}P), 122.52 (d, J_{CP} = 18.8 Hz, CH_{Ar}), 123.58 (s, CH_{Ar}), 124.73 (d, ΣJ = 8.1 Hz, CH_{Ar}), 124.84 (d, J_{CP} = 8 Hz, CH_{Ar}), 125.02 (m, ΣJ = 9.6 Hz, CH_{Ar}), 125.42 (vt, ΣJ = 8.6 Hz, CH_{Ar}), 126.23 (s, CH_{Ar}), 127.13 (s, CH_{Ar}), 127.87 (s, CH_{Ar}), 127.93 (s, CH_{Ar}), 128.51 (s, CH_{Ar}), 129.04 (d, ΣJ = 5.1 Hz, CH_{Ar}), 130.45 (d, ΣJ = 5.1 Hz, C_{Ar}), 130.71 (d, J_{CP} = 11.6 Hz, CH_{Ar}), 131.10 (m, ΣJ = 6 Hz, CH_{Ar}), 131.31 (d, J_{CP} = 3.8 Hz, CH_{Ar}), 131.4 (d, J_{CP} = 3.5 Hz, CH_{Ar}), 131.97 (vt, ΣJ = 15.2 Hz, C_{Ar}), 132.16 (s, C_{Ar}), 134.25 (d, J_{CP} = 16.8 Hz, C_{Ar}), 134.52 (vt, ΣJ = 6 Hz, C_{Ar}), 135.16 (m, ΣJ = 24.9 Hz, C_β phosphole), 136.40 (d, J_{CP} = 46 Hz, C_α phosphole), 138.47 (d, J_{CP} = 35.7 Hz, CH_{Ar}), 145.67 (vt, ΣJ = 43.9 Hz, C_α phosphole), 152.17 (d, ΣJ = 4.3 Hz, C_α phosphole), 152.64 (d, ΣJ = 8 Hz, CO), 152.73 (s, CO), 155.08 (vt, ΣJ = 11.6 Hz, CO).

Analyse élémentaire : Calculé pour C₉₅H₇₂AuF₃O₅P₄S: C, 66.98; H, 4.26. Trouvé: C, 67.04; H, 4.30.

(±)-II-22-(2S*,3R*)

A une solution de XDPP **I-21** (100 mg, 0.15 mmol) dans le dichlorométhane est ajouté à t.a. 1.5 equiv. de HBF_4 (25.7 μL , 0.22 mmol). La couleur de la solution devient jaune foncée. Après 5 minutes, la fin de la réaction est contrôlée par RMN ^{31}P . Après évaporation des solvants et lavage du solide obtenu avec du diéthyléther, le composé **(±)-II-22-(2S*,3R*)**, un solide jaune foncée est obtenu avec 96% de rendement (109 mg).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (CD_2Cl_2): δ 30.3 (s), 36.7 (s).

^1H RMN (CD_3CN):

δ 1.49 (s, 3H, CH_3), 1.94 (s, 3H, CH_3), 4.51 (ddd, $^2J_{\text{HP}} = 24.3$ Hz, $^3J_{\text{HP}} = 5.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 2.9$ Hz, 1H, $\text{H}_{\alpha\text{P}}$), 4.82 (ddt, $^2J_{\text{HP}} = 16.6$ Hz, $^3J_{\text{HP}} = 7.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 3.1$ Hz, 1H, $\text{H}_{\alpha\text{P}+}$), 6.20 (ddd, $^3J_{\text{HP}} = 9.1$ Hz, $^3J_{\text{HP}} = 4.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 3.2$ Hz, 1H, H_{β} phosphole protonée), 6.66 (m, 2H, H_{Ar}), 7.00-8.10 (m, 26H, H_{Ar} and H_{β} phosphole).

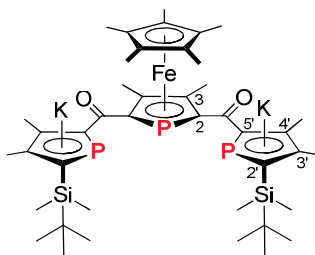
^{13}C RMN (CD_3CN):

δ 26.9 (s, CH_3), 34.0 (s, CH_3), 37.4 (s, C, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 45.8 (dd, $J_{\text{CP}} = 14.6$ Hz, 5.9 Hz, CH, CH_{α} liaison protonée phosphole), 57.8 (dd, $J_{\text{CP}} = 25.6$ Hz, 5.1 Hz, CH, CH_{β} liaison protonée phosphole), 104.4 (d, $J_{\text{CP}} = 66.3$ Hz, C, $\text{C}_{\text{xanthene}}\text{P}$), 123.8 (dd, $J_{\text{CP}} = 38.4$ Hz, 4.9 Hz, C, $\text{C}_{\text{xanthene}}\text{P}^+$), 126.8 (d, $J_{\text{CP}} = 14.8$ Hz, CH), 127.8 (d, $J_{\text{CP}} = 14.6$ Hz, CH, $\text{CH}_{\text{phényle}}$), 128.1 (d, $J_{\text{CP}} = 7.2$ Hz, CH, $\text{CH}_{\text{phényle}}$), 128.3 (s, C), 128.5 (s, CH), 128.6 (d, $J_{\text{CP}} = 1.8$ Hz, CH), 128.7 (d, $J_{\text{CP}} = 1.8$ Hz, CH), 128.97 (dd, $J_{\text{CP}} = 9.8$ Hz, 2.8 Hz, CH, C_{β} phosphole protonée), 129.06 (s, CH), 129.99 (sbr, CH), 130.31 (s, CH), 130.41 (d, $J_{\text{CP}} = 3.0$ Hz, CH), 130.5 (s, CH), 130.8 (s, CH), 131.1 (s, CH), 131.3 (s, CH), 131.6 (m, C), 132.1 (d, $J_{\text{CP}} = 7.2$ Hz, CH), 132.2 (d, $J_{\text{CP}} = 7.0$ Hz, CH), 132.9 (d, $J_{\text{CP}} = 11.7$ Hz, C), 133.3 (s, C, $\text{C}_{\text{xanthene}}$), 136.0 (d, $J_{\text{CP}} = 3.0$ Hz, CH), 136.2 (d, $J_{\text{CP}} = 6.9$ Hz, C, $\text{C}_{\text{ipso phényle}}$), 136.66 (dd, $J_{\text{CP}} = 35.0$ Hz, 5.2 Hz, C), 136.72 (s, C), 137.7 (d, $J_{\text{CP}} = 45.8$ Hz, CH), 143.9 (d, $J_{\text{CP}} = 21.7$ Hz, CH), 144.4 (d, $J_{\text{CP}} = 21.2$ Hz, CH), 145.4 (dd, $J_{\text{CP}} = 20.3$ Hz, 6.9 Hz, C), 150.5 (dd, $J_{\text{CP}} = 18.1$ Hz, 14.3 Hz, C), 154.5 (d, $J_{\text{CP}} = 3.7$ Hz, C), 156.1 (d, $J_{\text{CP}} = 3.0$ Hz, C).

Analyse élémentaire : Calculé pour $\text{C}_{47}\text{H}_{37}\text{BF}_4\text{OP}_2$: C, 73.64; H, 4.87. Trouvé: C, 73.51; H, 4.88.

Partie III Chapitre IV

IV-5-P-TBS



A une solution de phosphamétallocène diacyde chloré **IV-3-P** (5g, 11 mmol, 1eq) dans 200 mL de THF est ajouté à -78°C le phospholure **IV-4-TBS** (12.4g, 47 mmol, 4eq) dissout dans 150 mL de THF pendant 15 min. On laisse le milieu revenir à t.a. Après contrôle par RMN ^{31}P de la disparition des réactifs, le THF est évaporé. Après ajout puis évaporation de 5mL de toluène et 10 mL de THF, 80 mL d'éther de pétrole est ajouté, un solide se forme alors. Ce solide est filtré sous azote, lavé avec de l'éther de pétrole puis extrait avec 150 mL Et_2O . Après évaporation de Et_2O , un solide marron orangé **IV-5-P-TBS** est obtenu (7.4 g, 72%).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (CD_3CN): δ 152.8 (d, $J_{\text{PP}} = 60.0$ Hz), -13.2 (t, $J_{\text{PP}} = 60.0$ Hz).

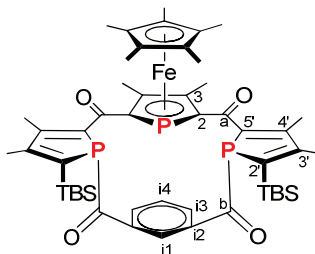
^1H RMN (CD_3CN):

δ 0.21(s, 12H, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$), 0.90 (s, 18H, $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}$), 1.81 (s, 15H, CH_3 Cp*), 2.14 (s, 6H, $(\text{CH}_3)\text{C3}$), 2.18 (s, 6H, $(\text{CH}_3)\text{C3}$), 2.34 (s, 6H, $(\text{CH}_3)\text{C4}$).

^{13}C RMN (CD_3CN):

δ -1.2 (d, $J_{\text{CP}} = 10.7$ Hz, 3.8 Hz, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$), 10.9 (s, C, CH_3 Cp*), 14.8 (d, $J_{\text{CP}} = 4.0$ Hz, $(\text{CH}_3)\text{C3}$), 16.6 (s, CH_3 , $(\text{CH}_3)\text{C4}$), 18.7 (s, CH_3 , $(\text{CH}_3)\text{C3}$), 18.9 (s, C, $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$), 28.5 (s, CH_3 , $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}$), 84.2 (s, C, CCp^*), 95.6 (d, $J_{\text{CP}} = 4.7$ Hz, C, C3), 101.7 (d, $J_{\text{CP}} = 61.1$ Hz, C, C2), 134.0 (d, $J_{\text{CP}} = 6.8$ Hz, C, C3' ou C4'), 137.5 (d, $J_{\text{CP}} = 5.6$ Hz, C, C3' ou C4'), 141.0 (d, $J_{\text{CP}} = 5.0$ Hz, C, C2'), 141.8 (d, $J_{\text{CP}} = 5.0$ Hz, C, C2'), 151.5 (s, C, C5'), 152.0 (s, C, C5'), 196.9 (d, $J_{\text{CP}} = 18.4$ Hz, C, CO), 197.2 (d, $J_{\text{CP}} = 18.1$ Hz, C, CO).

IV-6-P-C



A une solution une solution de **IV-5-P-TBS** (1.7 g, 1.9 mmol, 1 eq) dans 20 mL de THF est ajouté à t.a. une solution de isophtaloyle diacyde chloré **IV-3-C** (391.3 mg, 1.9 mmol, 1 eq) dans 20 mL de THF. Après 10min d'agitation à t.a. et contrôle de la disparition des réactifs par RMN ^{31}P , le milieu réactionnel est évaporé. L'huile est dissoute dans 40 mL de CH_2Cl_2 et filtré rapidement à l'air sur une colonne d'alumine. Un solide rouge marron **IV-6-P-C** est obtenu (787 mg, 45%).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (THF) : δ 43.7 (d, $J_{\text{PP}} = 122.0$ Hz), -48.4 (t, $J_{\text{PP}} = 122.0$ Hz)

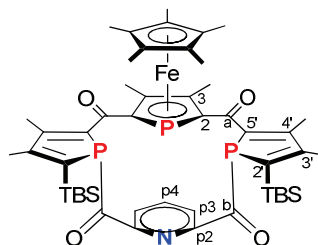
^1H RMN (CD_3CN) :

δ 0.05 (s, 6H, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$), 0.31 (s, 6H, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$), 0.97 (s, 18H, $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}$), 1.52 (s, 6H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 1.62 (s, 15H, CH_3 Cp*), 2.29 (d, 6H, $J_{\text{HP}} = 3.3$ Hz, $(\text{CH}_3)\text{C}3'$ ou $(\text{CH}_3)\text{C}4'$), 2.38 (d, 6H, $J_{\text{HP}} = 3.3$ Hz, $(\text{CH}_3)\text{C}3'$ ou $(\text{CH}_3)\text{C}4'$), 7.44 (t, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, CH i4), 7.68 (d, 2H, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, CH i3), 10.20 (s, 1H, CH i1).

^{13}C RMN (CD_3CN) :

δ -3.8 (s, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$), 10.2 (s, CH_3 , CH_3 Cp*), 16.8 (s, CH_3 , $(\text{CH}_3)\text{C}3'$ ou $(\text{CH}_3)\text{C}4'$), 18.7 (s, C, $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$), 20.2 (s, CH_3 , $(\text{CH}_3)\text{C}3'$ ou $(\text{CH}_3)\text{C}4'$), 27.3 (s, CH_3 , $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}$), 85.5 (s, C, CCp^*), 98.5 (d, $J_{\text{CP}} = 69.1$ Hz, C, C2), 100.5 (d, $J_{\text{CP}} = 4.2$ Hz, C, C3), 129.9 (s, CH, CH i4), 131.1 (s, CH, CH i3), 137.7 (d, $J_{\text{CP}} = 23$ Hz, CH, CH i1 ou i2), 139.9 (d, $J_{\text{CP}} = 44.1$ Hz, CH i1 ou i2), 141.8 (d, $J_{\text{CP}} = 40.6$ Hz, C, C2' ou C3' ou C4' ou C5'), 146.8 (d, $J_{\text{CP}} = 10.6$ Hz, C2' ou C3' ou C4' ou C5'), 158.4 (d, $J_{\text{CP}} = 16.5$ Hz, C2' ou C3' ou C4' ou C5'), 164.0 (d, $J_{\text{CP}} = 3.5$ Hz, C2' ou C3' ou C4' ou C5'), 194.7 (d, $J_{\text{CP}} = 20.8$ Hz, CO a), 206.7 (d, $J_{\text{CP}} = 51.4$ Hz, CO b).

IV-6-P-N



A une solution une solution de **IV-5-P-TBS** (1.5 g, 1.7 mmol, 1 eq) dans 10 mL de THF est ajouté à t.a. une solution de pyridine diacyl chloré **IV-3-N** (347 mg, 1.7 mmol, 1 eq) dans 10 mL de THF. Après 10min d'agitation à t.a. et contrôle de la disparition des réactifs par RMN ^{31}P , le milieu réactionnel est évaporé. L'huile est dissoute dans 30 mL de CH_2Cl_2 et filtré rapidement à l'air sur une colonne d'alumine. Un solide rouge marron **IV-6-P-N** est obtenu (710 mg, 44%).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (THF) : δ 45.8 (d, $J_{\text{PP}} = 145\text{Hz}$), -43.6 (t, $J_{\text{PP}} = 145\text{Hz}$).

^1H RMN (CD_3CN) :

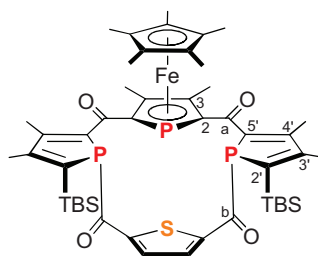
δ -0.02 (s, 6H, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$), 0.28 (s, 6H, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$), 0.96 (s, 18H, $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}$), 1.56 (s, 6H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 1.63 (s, 15H, CH_3 Cp*), 2.28 (d, 6H, $J_{\text{HP}} = 4.6$ Hz, $(\text{CH}_3)\text{C}3'$ ou $(\text{CH}_3)\text{C}4'$), 2.38 (d, 6H, $J_{\text{HP}} = 5.3$ Hz, $(\text{CH}_3)\text{C}3'$ ou $(\text{CH}_3)\text{C}4'$), 7.62 (d, 2H, $J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, CH p3), 7.88 (t, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, CH p4).

^{13}C RMN (CD_3CN) :

δ -3.8 (s, CH_3 , $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$), -3.5 (s, CH_3 , $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$), 10.2 (s, CH_3 , CH_3 Cp*), 16.8 (s, CH_3 , $(\text{CH}_3)\text{C}3'$ ou $(\text{CH}_3)\text{C}4'$), 18.7 (s, C, $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$), 20.2 (s, CH_3 , $(\text{CH}_3)\text{C}3'$ ou $(\text{CH}_3)\text{C}4'$), 27.5 (s, CH_3 , $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}$), 85.1 (s, C, CCp^*), 97.9 (d, $J_{\text{CP}} = 62.0$ Hz, C, C2), 99.3 (d, $J_{\text{CP}} = 4.5$ Hz, C, C3), 124.5 (s, CH, CH p3), 139.0 (s, CH, CH p4), 145.1 (d, $J_{\text{CP}} = 38.4$ Hz, C, C2'), 148.7 (d, $J_{\text{CP}} = 13.7$ Hz, C, C3' ou C4' ou C5'), 153.6 (d, $J_{\text{CP}} = 38.9$ Hz, C, C p2), 157.8 (d, $J_{\text{CP}} = 17.4$ Hz, C, C3' ou C4' ou C5'), 163.4 (d, $J_{\text{CP}} = 4.3$ Hz, C, C3' ou C4' ou C5'), 195.1 (d, $J_{\text{CP}} = 38.2$ Hz, C, CO a), 210.5 (d, $J_{\text{CP}} = 50.2$ Hz, C, CO b).

HRMS (EI 70eV) : calculée pour $\text{C}_{49}\text{H}_{66}\text{FeNO}_4\text{P}_3\text{Si}_2$: 937.3093 mesurée : 937.3090

IV-6-P-S



A une solution une solution de **IV-5-P-TBS** (500 mg, 0.57 mmol, 1 eq) dans 10 mL de THF est ajouté à t.a. une solution de thiophenedichloré **IV-3-S** (118.5 mg, 0.57 mmol, 1 eq) dans 5 mL de THF. Après 10min d'agitation à t.a. et contrôle de la disparition des réactifs par RMN ^{31}P , le milieu réactionnel est évaporé. L'huile est dissoute dans 30 mL de DCM et filtré rapidement à l'air sur une colonne d'alumine. Un solide rouge marron est obtenu **IV-6-P-S** (107 mg, 20%).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (CD_3CN) : δ 53.6 (s), 38.3 (s)

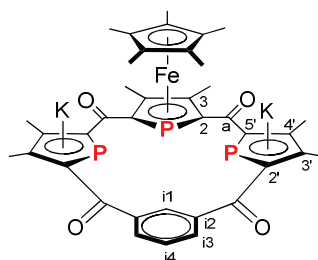
^1H RMN (CD_3CN) :

δ 0.06 (s, 6H, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$), 0.32 (s, 6H, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$), 0.99 (s, 18H, $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}$), 1.74 (s, 15H, CH_3 Cp*), 2.18 (bs, 6H, $(\text{CH}_3)\text{C3}$), 2.25 (bs, 6H, $(\text{CH}_3)\text{C3'}$ ou $(\text{CH}_3)\text{C4'}$), 2.28 (bs, 6H, $(\text{CH}_3)\text{C3'}$ ou $(\text{CH}_3)\text{C4'}$), 7.44 (bs, 2H, $\text{CH}_{\text{thiophène}}$).

^{13}C RMN (CD_3CN) :

δ -4.0 (s, CH_3 , $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$), -3.4 (s, CH_3 , $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$), 10.1 (s, CH_3 , CH_3 Cp*), 16.5 (s, CH_3 , $(\text{CH}_3)\text{C3'}$ ou $(\text{CH}_3)\text{C4'}$), 18.9 (s, C, $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$), 20.4 (s, CH_3 , $(\text{CH}_3)\text{C3'}$ ou $(\text{CH}_3)\text{C4'}$), 27.8 (s, CH_3 , $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}$), 85.9 (s, C, CCp^*), 90.9 (d, $J_{\text{CP}} = 4.2$ Hz, C, C2 ou C3), 103.4 (d, $J_{\text{CP}} = 59.6$ Hz, C, C2 ou C3), 130.5 (s, CH, $\text{CH}_{\text{thiophène}}$), 138.4 (d, $J_{\text{CP}} = 34.0$ Hz, C, C2' ou C3' ou C4' ou C5'), 145.8 (d, $J_{\text{CP}} = 12.9$ Hz, C, C2' ou C3' ou C4' ou C5'), 151.2 (dd, $J_{\text{CP}} = 53.4$ Hz, 6.3 Hz, C, $\text{C}_{\text{thiophène}}$), 155.9 (d, $J_{\text{CP}} = 13.0$ Hz, C, C2' ou C3' ou C4' ou C5'), 164.4 (d, $J_{\text{CP}} = 2.9$ Hz, C, C2' ou C3' ou C4' ou C5'), 197.0 (d, $J_{\text{CP}} = 36.8$ Hz, C, CO), 197.4 (d, $J_{\text{CP}} = 44.4$ Hz, C, CO).

IV-7-P-C



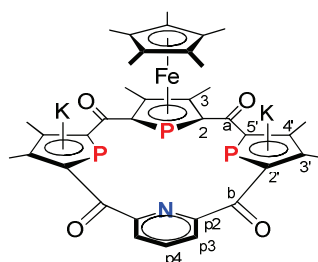
A une solution de **IV-6-P-C** (467g, 0.5 mmol, 1eq) dans 40 mL de toluène est ajouté du KF (124 mg, 2 mmol, 4eq) et 18C6 (0.55 mg, 2 mmol, 4 eq). Le mélange est agité à 100°C pendant la nuit. Après contrôle du surnageant, le mélange est filtré sous azote, lavé avec 2*20 mL de toluène et extrait avec 2*20 mL de CH_3CN . Après évaporation de l'acétonitrile, un solide marron **IV-7-P-C** est obtenu (300 mg, 41%).

^{31}P NMR (CD_3CN) : δ 205.7 (d, $J_{\text{PP}} = 120.3$ Hz), -25.4 (t, $J_{\text{PP}} = 120.2$ Hz).

^1H NMR (CD_3CN): δ 1.76 (s, 15H, CH_3 Cp*), 2.24 (s, 6H, $(\text{CH}_3)\text{C3}$), 2.31 (s, 6H, $(\text{CH}_3)\text{C3'}$ ou $(\text{CH}_3)\text{C4'}$), 2.40 (s, 6H, $(\text{CH}_3)\text{C3'}$ ou $(\text{CH}_3)\text{C4'}$), 3.54 (s, 60H, 3 18C6), 7.27 (t, $J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 1H, CH i4), 7.60 (dd, $J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 1.6 Hz, 2H, CH i3), 8.46 (bt, $J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, 1H, CH i1).

^{13}C NMR (CD_3CN): δ 11.1 (s, CH_3 , CH_3 Cp*), 12.2 (s, CH_3), 14.7 (s, CH_3), 15.8 (s, CH_3), 71.3 (s, CH_2 18C6), 83.0 (s, C, Cp*), 96.4 (d, $J_{\text{CP}} = 5.5$ Hz, C, C2 ou C3), 100.3 (d, $J_{\text{CP}} = 59.0$ Hz, C, C2 ou C3), 127.4 (s, CH i4), 130.9 (s, CH i3), 133.2 (s, CH i1), 134.3 (s, C, C2' ou C3' ou C4' ou C5'), 134.8 (s, C, C2' ou C3' ou C4' ou C5'), 143.0 (s, C, C2' ou C3' ou C4' ou C5'), 146.2 (s, C, C i2), 159.7 (s, C, C2' ou C3' ou C4' ou C5'), 192.9 (s, C, CO), 196.3 (s, C, CO).

IV-7-P-N



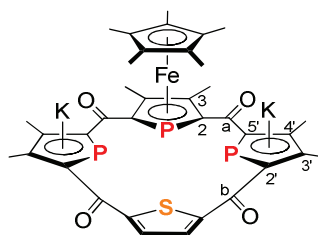
A une solution de **IV-6-P-N** (467 mg, 1.13 mmol, 1eq) dans 40 mL de toluène est ajouté du KF (116 mg, 1.9 mmol, 2eq) et 18C6 (525 mg, 1.9 mmol, 2 eq). Le mélange est agité à 100°C pendant la nuit. Après contrôle du surnageant, le mélange est filtré sous azote, lavé avec 2*20 mL de toluène et extrait avec 3*10 mL de CH_3CN . Après évaporation de l'acétonitrile, un solide marron est obtenu **IV-7-P-N** (342 mg, 49%).

^{31}P NMR (CD_3CN): 217.7 (d, $J_{\text{PP}} = 113.0$ Hz), -25.6 (t, $J_{\text{PP}} = 113.3$ Hz).

^1H NMR (CD_3CN): 1.76 (s, 15H, CH_3 Cp*), 2.19 (s, 6H, $(\text{CH}_3)\text{C3}$), 2.28 (s, 6H, $(\text{CH}_3)\text{C3'}$ ou $(\text{CH}_3)\text{C4'}$), 2.41 (s, 6H, $(\text{CH}_3)\text{C3'}$ ou $(\text{CH}_3)\text{C4'}$), 3.54 (s, 70H, 3* 18C6), 7.27 (d, $J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, 2H, CH p3), 7.58 (t, $J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, 1H, CH p4).

^{13}C NMR (CD_3CN): 11.1 (s, CH_3 , CH_3 Cp*), 12.1 (s, CH_3), 14.6 (s, CH_3), 15.8 (s, CH_3), 71.4 (s, CH_2 18C6), 83.4 (s, C, Cp*), 96.4 (d, $J_{\text{CP}} = 8.3$ Hz, C, C2 ou C3), 100.9 (d, $J_{\text{CP}} = 57.8$ Hz, C, C2 ou C3), 122.5 (s, CH, CH p3 ou p4), 133.7 (s, C, C2' ou C3' ou C4' ou C5'), 134.1 (s, C, C2' ou C3' ou C4' ou C5'), 135.4 (s, CH, CH p3 ou p4), 141.8 (s, C, C2' ou C3' ou C4' ou C5'), 161.1 (s, C, C2' ou C3' ou C4' ou C5'), 163.9 (s, C, C p2), 194.1 (s, C, CO), 198.4 (s, C, CO).

IV-7-P-S

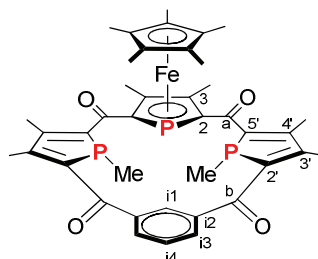


A une solution de **IV-6-P-S** (500 mg, 0.53 mmol, 1eq) dans 20 mL de toluène est ajouté du KF (123.4 mg, 2.1 mmol, 4eq) et 18C6 (560 mg, 2.1 mmol, 4 eq). Le mélange est agité à 100°C pendant la nuit. Après contrôle du surnageant, le mélange est filtré sous azote, lavé avec 2*10 mL

de toluène et extrait avec 3*7 mL de CH₃CN. Après évaporation de l'acétonitrile, un solide marron est obtenu (333 mg, 43%).

³¹P NMR (CD₃CN) : 167.0 (d, J_{PP} = 109.0 Hz), -25.0 (t, J_{PP} = 109.0 Hz).

IV-8-P-C



A une solution de **IV-7-P-C** (100 mg, 0.068 mmol, 1 eq) dans 3 mL d'acétonitrile, est ajouté de l'iodure de méthyle (15.4 μ L, 0.25 mmol, 4 eq) à t.a. rapidement. Après évaporation de l'acétonitrile, l'huile solide est dissoute dans DCM et filtré à l'air sur une petite colonne d'alumine. Un solide marron est obtenu **IV-8-P-C** (50 mg, 96%).

³¹P{¹H} RMN (CD₂Cl₂) : δ 10.0 (d, J_{PP} = 138.0 Hz), -33.4 (t, J_{PP} = 138.0 Hz).

¹H RMN (CD₂Cl₂) :

δ 0.81 (s, 6H, CH₃ P_{phosphole}), 1.76 (s, 15H, CH₃ Cp*), 2.16 (s, 6H, (CH₃)C3), 2.33 (bs, 6H, (CH₃)C3' ou (CH₃)C4'), 2.43 (bs, 6H, (CH₃)C3' ou (CH₃)C4'), 7.56 (t, 1H, J_{HH} = 7.7 Hz, CH i4), 7.96 (d, 2H, J_{HH} = 7.9 Hz, CH i3), 8.78 (bs, 1H, CH i1).

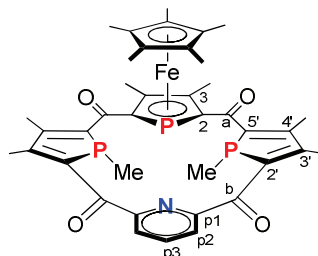
¹³C RMN (CD₂Cl₂):

δ 5.9 (d, J_{CP} = 10.5 Hz, CH₃, CH₃ P_{phosphole}), 10.4 (s, CH₃, CH₃ Cp*), 11.1 (s, CH₃), 15.0 (s, CH₃), 16.0 (s, CH₃), 85.3 (s, C, Cp*), 99.0 (d, J_{CP} = 5.7 Hz, C, C2 ou C3), 99.8 (t, J_{CP} = 6.8 Hz, C, C2 ou C3), 129.4 (s, CH, CH i4), 130.9 (m, CH, CH i1), 133.1 (s, CH, CH i3), 142.1 (s, C, C i2), 143.5 (m, C, C2' ou C3' ou C4' ou C5'), 150.0 (t, J_{CP} = 5.7 Hz, C, C2' ou C3' ou C4' ou C5'), 155.5 (t, J_{CP} = 8.2 Hz, C, C2' ou C3' ou C4' ou C5'), 157.8 (s, C, C2' ou C3' ou C4' ou C5'), 191.3 (t, J_{CP} = 11.4 Hz, C, CO b), 198.0 (dt, J_{CP} = 24.5 Hz, 7.5 Hz, C, CO a).

HRMS (EI 70eV) : calculée pour C₄₀H₄₃FeO₄P₃ : 736.1724 mesurée : 736.1701

IR : $\nu(\text{CO})$ = 1623.10 cm⁻¹

IV-8-P-N



A une solution de **IV-7-P-N** (50 mg, 0.03 mmol, 1 eq) dans 2 mL d'acétonitrile, est ajouté de l'iodure de méthyle (7.8 μ L, 0.12 mmol, 4 eq) à t.a. rapidement. Après évaporation de

l'acétonitrile, l'huile solide est dissoute dans DCM et filtré à l'air sur une petite colonne d'alumine. Un solide marron **IV-8-P-N** est obtenu (23 mg, 88%).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (CD_2Cl_2) : δ 8.0 (d, $J_{\text{PP}} = 136.1$ Hz), -33.3 (t, $J_{\text{PP}} = 136.1$ Hz).

^1H RMN (CD_2Cl_2) :

δ 0.85 (s, 6H, CH_3 $\text{P}_{\text{phosphole}}$), 1.78 (s, 15H, CH_3 Cp^*), 2.17 (s, 6H, $(\text{CH}_3)\text{C3}$), 2.31 (bs, 6H, $(\text{CH}_3)\text{C3}'$ ou $(\text{CH}_3)\text{C4}'$), 2.45 (bs, 6H, $(\text{CH}_3)\text{C3}'$ ou $(\text{CH}_3)\text{C4}'$), 8.03 (bs, 3H, $\text{CH}_{\text{pyridine}}$).

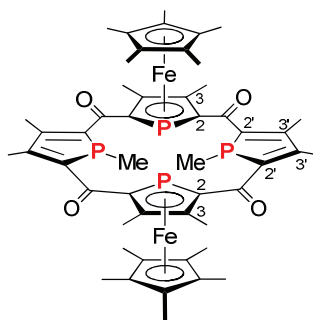
^{13}C RMN (CD_2Cl_2):

δ 6.9 (d, $J_{\text{CP}} = 19.5$ Hz, CH_3 , CH_3 $\text{P}_{\text{phosphole}}$), 10.5 (s, CH_3 , CH_3 Cp^*), 11.2 (s, CH_3), 15.0 (s, CH_3), 16.5 (s, CH_3), 85.4 (s, C, CCp^*), 98.8 (d, $J_{\text{CP}} = 3.2$ Hz, C, C2 ou C3), 99.9 (dt, $J_{\text{CP}} = 55.5$ Hz, 7.2 Hz, C, C2 ou C3), 127.3 (s, CH, $\text{CH}_{\text{pyridine}}$), 138.6 (s, CH, $\text{CH}_{\text{pyridine}}$), 141.8 (bs, C, C2' ou C3' ou C4' ou C5'), 149.2 (t, $J_{\text{CP}} = 5.4$ Hz, C, C2' ou C3' ou C4' ou C5'), 157.0 (t, $J_{\text{CP}} = 8.4$ Hz, C, C2' ou C3' ou C4' ou C5'), 157.9 (s, C, C p1), 160.0 (s, C, C2' ou C3' ou C4' ou C5'), 190.1 (m, C, CO), 198.6 (m, C, CO).

HRMS (EI 70eV) : calculée pour $\text{C}_{39}\text{H}_{42}\text{FeNO}_4\text{P}_3$: 737.1676 mesurée : 737.1673

IR : $\nu(\text{CO}) = 1626.75 \text{ cm}^{-1}$

IV-8-P-P



A une solution de **IV-7-P-P trans** (100 mg, 0.07 mmol, 1 eq) dans 3 mL d'acétonitrile, est ajouté de l'iodure de méthyle (16 μL , 0.28 mmol, 4 eq) à t.a. rapidement. Après évaporation de l'acétonitrile, l'huile solide est dissoute dans DCM et filtré à l'air sur une petite colonne d'alumine. Un solide marron **IV-8-P-P** est obtenu (48 mg, 92%).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (CD_2Cl_2) : δ 6.9 (dd, $J_{\text{PP}} = 148.5$ Hz, 16.9 Hz), -40.2 (t, $J_{\text{PP}} = 148.9$ Hz), -47.8 (t, $J_{\text{PP}} = 16.9$ Hz).

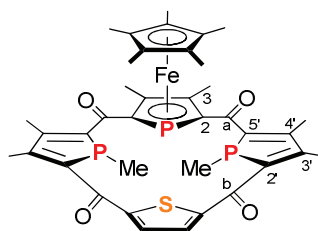
^1H RMN (CD_2Cl_2) :

δ 1.0 (s, 6H, CH_3 $\text{P}_{\text{phosphole}}$), 1.72 (s, 15H, CH_3 Cp^*), 1.74 (s, 6H, $(\text{CH}_3)\text{C3}$), 1.92 (s, 15H, CH_3 Cp^*), 2.03 (s, 6H, $(\text{CH}_3)\text{C3}$), 2.18 (s, 6H, $(\text{CH}_3)\text{C3}'$ ou $(\text{CH}_3)\text{C4}'$), 2.29 (s, 6H, $(\text{CH}_3)\text{C3}'$ ou $(\text{CH}_3)\text{C4}'$).

^{13}C RMN (CD_2Cl_2):

δ 9.3 (bs, CH_3 , CH_3 $\text{P}_{\text{phosphole}}$), 10.3 (s, CH_3 , CH_3 Cp^*), 10.8 (s, CH_3 , CH_3 Cp^*), 11.3 (s, CH_3 , $(\text{CH}_3)\text{C3}$), 12.0 (s, CH_3 , $(\text{CH}_3)\text{C3}$), 14.7 (s, CH_3 , $(\text{CH}_3)\text{C3}'$ ou $(\text{CH}_3)\text{C4}'$), 15.5 (s, CH_3 , $(\text{CH}_3)\text{C3}'$ ou $(\text{CH}_3)\text{C4}'$), 85.0 (s, C, CCp^*), 87.0 (s, C, CCp^*), 92.4 (bs, C, C2 ou C3), 98.8 (d, $J_{\text{CP}} = 5.2$ Hz, C, C2 ou C3), 100.0 (d, $J_{\text{CP}} = 60.8$ Hz, C, C2 ou C3), 108.2 (d, $J_{\text{CP}} = 68.2$ Hz, C, C2 ou C3), 147.7 (t, $J_{\text{CP}} = 4.1$ Hz, C, C2' ou C3' ou C4' ou C5'), 151.3 (t, $J_{\text{CP}} = 6.8$ Hz, C, C2' ou C3' ou C4' ou C5'), 153.7 (s, C, C2' ou C3' ou C4' ou C5'), 155.9 (m, C, C2' ou C3' ou C4' ou C5'), 196.0 (d, $J_{\text{CP}} = 21.2$ Hz, C, CO), 198.7 (d, $J_{\text{CP}} = 16.3$ Hz, C, CO).

IV-8-P-S



A une solution de **IV-7-P-S** (560 mg, 0.35 mmol, 1 eq) dans 20 mL d'acétonitrile, est ajouté de l'iodure de méthyle (86 μ L, 1.4 mmol, 4 eq) à t.a. rapidement. Après évaporation de l'acétonitrile, l'huile solide est dissoute dans DCM et filtré à l'air sur une petite colonne d'alumine. Un solide marron **IV-8-P-S** est obtenu (240 mg, 82%).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (CD_2Cl_2) : δ 16.9 (d, $J_{\text{PP}} = 133.5$ Hz), -33.4 (t, $J_{\text{PP}} = 133.6$ Hz).

^1H RMN (CD_2Cl_2) :

δ 0.90 (s, 6H, CH_3 $\text{P}_{\text{phosphole}}$), 1.75 (s, 15H, CH_3 Cp^*), 2.19 (s, 6H, $(\text{CH}_3)\text{C3}$), 2.4 (m, 12H, $(\text{CH}_3)\text{C3'}$ et $(\text{CH}_3)\text{C4'}$), 7.8 (s, 2H, $\text{CH}_{\text{thiophène}}$).

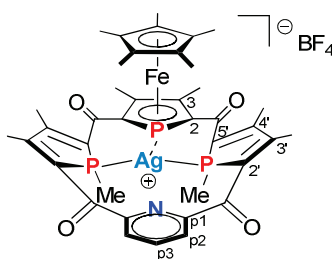
^{13}C RMN (CD_2Cl_2):

δ 6.9 (d, $J_{\text{CP}} = 21.0$ Hz, CH_3 , $\text{CH}_3\text{P}_{\text{phosphole}}$), 10.4 (s, CH_3 , CH_3Cp^*), 11.4 (s, CH_3 , $(\text{CH}_3)\text{C3}$), 15.1 (s, CH_3 , $(\text{CH}_3)\text{C3'}$ ou $(\text{CH}_3)\text{C4'}$), 15.5 (s, CH_3 , $(\text{CH}_3)\text{C3'}$ et $(\text{CH}_3)\text{C4'}$), 85.3 (s, C, CCp^*), 99.4 (dt, $J_{\text{CP}} = 60.4$ Hz, 5.9 Hz, C, C2 ou C3), 100.4 (d, $J_{\text{CP}} = 4.6$ Hz, C, C2 ou C3), 130.5 (s, CH, $\text{CH}_{\text{thiophène}}$), 145.9 (dd, $J_{\text{CP}} = 11.3$ Hz, 4.7 Hz, C, C2' ou C3' ou C4' ou C5'), 148.9 (d, $J_{\text{CP}} = 14.8$ Hz, C, $\text{C}_{\text{thiophène}}$), 151.0 (d, $J_{\text{CP}} = 11.5$ Hz, C, C2' ou C3' ou C4' ou C5'), 153.5 (s, C, C2' ou C3' ou C4' ou C5'), 154.0 (d, $J_{\text{CP}} = 16.4$ Hz, C, C2' ou C3' ou C4' ou C5'), 182.9 (d, $J_{\text{CP}} = 21.9$ Hz, CO), 196.5 (t, $J_{\text{CP}} = 20.6$ Hz, CO).

HRMS (EI 70eV) : calculée pour $\text{C}_{38}\text{H}_{41}\text{FeO}_4\text{P}_3\text{S}$: 742.1288 mesurée : 742.1289

IR : $\nu(\text{CO}) = 1612.24\text{ cm}^{-1}$

IV-14-P-N



Au ligand méthylé **IV-8-P-N** (19 mg, 0.025 mmol, 1eq) est ajouté dans le dichlorométhane à température ambiante, le précurseur métallique AgBF_4 (4.7 mg, 0.025 mmol, 1eq). Après agitation pendant 2 jours, un contrôle par RMN ^{31}P montre l'apparition d'un composé complexé à l'argent. Le milieu réactionnel est tiré à sec et lavé avec de l'éther de pétrole. Un composé marron clair **IV-14-P-N** est obtenu (22.2 mg, 97%).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (CD_2Cl_2) : δ 15.8 ppm ($J_{\text{PP}} = 105.6$ Hz ; $J_{\text{PAg}} = 587.5$ Hz et 514.4 Hz), -57.2 ppm ($J_{\text{PP}} = 105.6$ Hz ; $J_{\text{PAg}} = 11.7$ Hz)

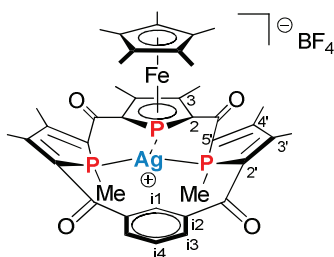
^1H RMN (CD_2Cl_2) :

δ 1.52 (s, 6H, CH₃ P_{phosphole}), 1.70 (s, 15H, CH₃ Cp*), 2.22 (s, 12H, (CH₃)C3+(CH₃)C3' ou (CH₃)C4'), 2.26 (s, 6H, (CH₃)C3' ou (CH₃)C4'), 8.05-8.29 (m, 3H, CH_{pyridine}).

¹³C RMN (CD₂Cl₂):

δ 9.7 (s, CH₃), 10.4 (s, CH₃, CH₃ Cp*), 11.2 (s, CH₃), 15.9 (s, CH₃), 16.3 (s, CH₃), 86.7 (s, C, CCp*), 96.8 (d, J_{CP} = 49.2 Hz, C, C2 ou C3), 102.6 (bs, C, C2 ou C3), 129.0 (bs, CH, CH p2 ou p3), 136.7 (m, C, C2' ou C3' ou C4' ou C5'), 139.4 (bs, CH, CH p2 ou p3), 147.5 (m, C, C2' ou C3' ou C4' ou C5'), 148.8 (bs, C, C2' ou C3' ou C4' ou C5'), 156.8 (bs, C, C p1), 158.9 (bs, C, C2' ou C3' ou C4' ou C5'), 191.4 (m, C, CO), 198.1 (m, C, CO).

IV-14-P-C



Au ligand méthylé **IV-8-P-C** (19 mg, 0.026 mmol, 1eq) est ajouté dans le dichlorométhane à température ambiante, le précurseur métallique AgBF₄ (4.9 mg, 0.026 mmol, 1eq). Après agitation pendant 2 jours, un contrôle par RMN ³¹P montre l'apparition d'un composé complexé à l'argent. Le milieu réactionnel est tiré à sec et lavé avec de l'éther de pétrole. Un composé marron clair **IV-14-P-C** est obtenu (22.8 mg, 96%).

³¹P{¹H} RMN (CD₂Cl₂) : δ 20.4 ppm (J_{PP} = 107.2 Hz ; J_{PAg} = 564.2 et 488.8 Hz) -65.2 ppm (J_{PP} = 107.2 Hz ; J_{PAg} = 13.4 Hz)

¹H RMN (CD₂Cl₂) :

δ 1.49 (s, 6H, CH₃ P_{phosphole}), 1.71 (s, 15H, CH₃ Cp*), 2.22 (s, 12H, (CH₃)C3+(CH₃)C3' ou (CH₃)C4'), 2.25 (s, 6H, (CH₃)C3' ou (CH₃)C4'), 7.70 (t, 1H, J_{HH} = 7.8 Hz, CH i4), 8.17 (d, 2H, J_{HH} = 7.9 Hz, CH i3), 8.21 (bs, 1H, CH i1).

¹³C RMN (CD₂Cl₂):

δ 9.7 (s, CH₃), 10.5 (s, CH₃, CH₃ Cp*), 11.0 (s, CH₃), 15.8 (s, CH₃), 16.3 (s, CH₃), 86.8 (s, C, CCp*), 96.8 (d, J_{CP} = 48.2 Hz, C, C2 ou C3), 103.3 (bs, C, C2 ou C3), 130.4 (bs, CH, CH_{isophthaloyl}), 132.0 (m, CH, CH_{isophthaloyl}), 134.6 (bs, CH, CH_{isophthaloyl}), 137.8 (m, C, C2' ou C3' ou C4' ou C5'), 139.8 (s, C, C_{isophthaloyl}), 147.6 (t, J_{CP} = 12.6 Hz, C, C2' ou C3' ou C4' ou C5'), 149.0 (bs, C, C2' ou C3' ou C4' ou C5'), 158.5 (bs, C, C2' ou C3' ou C4' ou C5'), 191.4 (t, J_{CP} = 9.9 Hz, C, CO), 198.1 (dt, J_{CP} = 24.4 Hz, 8.1 Hz, C, CO).

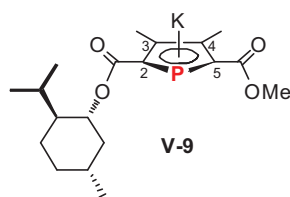
6H, CH₃, SMe₂), 2.68 (bs, 6H, CH₃, SMe₂), 7.70 (bs, 1H, CH i1), 7.82 (t, 1H, $J_{HH} = 8.2$ Hz, CH i4), 8.39 (d, 2H, $J_{HH} = 8.2$ Hz, CH i3).

¹³C RMN (CD₂Cl₂):

δ 10.1 (s, CH₃, CH₃ Cp*), 10.3 (s, CH₃, CH₃Cp*), 11.4 (s, CH₃), 11.5 (s, CH₃), 16.4 (s, CH₃), 16.5 (s, CH₃), 18.3 (s, CH₃), 18.4 (s, CH₃), 23.6 (m, CH₃, SMe₂), 87.1 (s, C, CCp*), 97.1 (d, $J_{CP} = 51.4$ Hz, C, C2 ou C3), 101.3 (d, $J_{CP} = 3.2$ Hz, C, C2 ou C3), 130.9 (bs, CH, CH_{isophtaloyl}), 131.4 (m, CH, CH_{isophtaloyl}), 134.3 (m, CH, CH_{isophtaloyl}), 134.7 (bs, C, C2' ou C3' ou C4' ou C5'), 138.8 (s, C, C i2), 141.3 (m, C, C2' ou C3' ou C4' ou C5'), 144.9 (bs, C, C2' ou C3' ou C4' ou C5'), 155.2 (bs, C, C2' ou C3' ou C4' ou C5'), 191.2 (d, $J_{CP} = 11.2$ Hz, C, CO), 196.7 (d, $J_{CP} = 18.3$ Hz, C, CO).

Partie III Chapitre V

V-9



A une solution du composé **V-8** (4g, 19mmol, 1eq) dans 50 mL de THF est ajouté à 0°C le chloroformate de menthyl (4.05mL, 19 mmol, 1 eq) assez rapidement. On laisse remonter le milieu réactionnel à t.a. Un contrôle par RMN ³¹P permet de vérifier la conversion complète du phospholure de départ. La solution est ensuite portée à 60°C pendant 2h30, on contrôle alors par RMN ³¹P la formation quantitative du dimère. Après évaporation du THF, le solide huileux est redissout dans 40 mL de diéthyldéther. Après le lavage de la phase étherée par 3*20mL d'eau saturée en NaCl, la phase étherée est séchée sur MgSO₄, puis filtrée sous N₂. A la phase étherée obtenue est ajouté tBuOK (2.15g, 19 mmol, 1eq) assez rapidement en 2 portions à 0°C. On laisse le milieu réactionnel remonter à t.a., et agité pendant toute la nuit. Un solide marron clair est alors formé et après un contrôle par RMN ³¹P du surnageant, le solide est filtré sous N₂ puis lavé avec 20mL de diéthyldéther. Après évaporation des solvants, le produit **V-9** se présente sous la forme d'une poudre blanche (6.7g, 90%).

³¹P{¹H} RMN (CD₃CN) : δ 143.3.

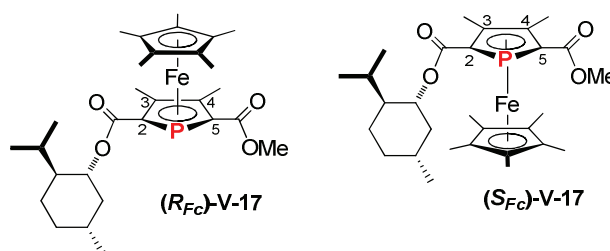
¹H RMN (CD₃CN):

δ 0.76 (d, $J_{HH} = 7.1$ Hz, 3H, iPr_{menthyl}), 0.89 (d, $J_{HH} = 7.2$ Hz, 3H, iPr_{menthyl}), 0.92 (d, $J_{HH} = 6.7$ Hz, 3H, CH_{3 menthyl}), 0.95-1.20 (m, 3H, menthyl), 1.37-1.74 (m, 4H, menthyl), 1.97-2.18 (m, 2H, menthyl), 2.27 (s, 3H, (CH₃)C3 ou (CH₃)C4), 2.29 (s, 3H, (CH₃)C3 ou (CH₃)C4), 3.60 (s, 3H, CH₃, CH_{3 ester méthylique}), 4.66 (td, $J_{HH} = 10.8$ Hz, 4.3 Hz, 1H, OCH_{menthyl}).

¹³C RMN (CD₃CN):

δ 15.5 (s, CH₃, (CH₃)C3 ou (CH₃)C4), 15.6 (s, CH₃, (CH₃)C3 ou (CH₃)C4), 17.3 (s, CH₃, menthyl), 21.5 (s, CH₃, menthyl), 22.9 (s, CH₃, menthyl), 24.9 (s, CH₂, menthyl), 27.5 (s, CH, menthyl), 32.8 (s, CH, menthyl), 35.7 (s, CH₂, menthyl), 43.0 (s, CH₂, menthyl), 49.0 (s, CH, menthyl), 50.4 (s, CH₃, CH_{3 ester méthylique}), 72.5 (s, CH, OCH_{menthyl}), 134.6 (s, C, C3 ou C4), 135.1 (s, C, C3 ou C4), 135.7 (d, $J_{CP} = 33.3$ Hz, C, C2 ou C5), 137.7 (d, $J_{CP} = 32.4$ Hz, C, C2 ou C5), 170.7 (d, $J_{CP} = 24.9$ Hz, C, CO), 171.4 (d, $J_{CP} = 23.9$ Hz, C, CO).

V-17



A une solution de $[\text{FeCp}^*\text{Cl}(\text{TMEDA})]$ (659 mg, 1.9 mmol, 1eq) dans 30 mL de THF est additionné par canulation la solution de phospholure **V-9** (750 mg, 1.9 mmol, 1eq) dans 20 mL de THF à 20 °C. Après 1 heure de réaction à température ambiante, sans protection particulière vis-à-vis de l'air, la phase organique est extraite au dichlorométhane et lavée avec HCl. Après concentration, le produit insoluble au méthanol est alors lavé pour obtenir après filtration un solide orange-rouge **V-17** avec 83 % de rendement en mélange diastéréoisomérique 50/50.

Avec les protocoles optimisés, la séparation des diastéréoisomères de **V-17** est réalisée par lavages successifs dans le méthanol à 60°C. Ce solvant permet de faire précipiter la forme *R* pure tandis que le surnageant s'enrichi au fur et à mesure des cristallisations en composé *S*. Par cristallisations successives, la configuration *R* est obtenue avec un excès énantiomérique qui dépasse 99%.

(*R*_{Fc})-V-17

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (CDCl_3) : δ -28.9.

^1H RMN (CDCl_3):

δ 0.77 (d, $J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 3H, $\text{iPr}_{\text{menthyl}}$), 0.88 (d, $J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, 3H, $\text{CH}_3_{\text{menthyl}}$), 0.94 (d, $J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 3H, $\text{iPr}_{\text{menthyl}}$), 0.98-1.33 (m, 4H, menthyl), 1.36-1.55 (m, 3H, menthyl), 1.65 (s, 15H, CH_3 Cp*), 2.04-2.17 (m, 2H, menthyl), 2.23 (s, 3H, $(\text{CH}_3)\text{C3}$ ou $(\text{CH}_3)\text{C4}$), 2.26 (s, 3H, $(\text{CH}_3)\text{C3}$ ou $(\text{CH}_3)\text{C4}$), 3.71 (s, 3H, $\text{CH}_3_{\text{ester méthylique}}$) 4.64 (td, $J_{\text{HH}} = 10.4$ Hz, 4.5 Hz, 1H, menthyl).

^{13}C RMN (CDCl_3) :

δ 9.5 (s, CH_3 , CH_3 Cp*), 12.2 (s, CH_3 , $(\text{CH}_3)\text{C3}$ ou $(\text{CH}_3)\text{C4}$), 12.4 (s, CH_3 , $(\text{CH}_3)\text{C3}$ ou $(\text{CH}_3)\text{C4}$), 16.3 (s, CH_3 , menthyl), 21.2 (s, CH_3 , menthyl), 22.2 (s, CH_3 , menthyl), 23.3 (s, CH_2 , menthyl), 26.0 (s, CH, menthyl), 31.6 (s, CH menthyl), 34.5 (s, CH_2 , menthyl), 41.3 (s, CH_2 , $\text{CH}_2_{\text{menthyl}}$ entre O et CHMe), 47.3 (s, CH), 51.2 (s, CH_3 , $\text{CH}_3_{\text{ester méthylique}}$), 74.9 (s, CH, $\text{OCH}_{\text{menthyl}}$), 82.1 (d, $J_{\text{CP}} = 57.7$ Hz, C, C2 ou C5), 84.9 (s, C, CCp^*), 85.6 (d, $J_{\text{CP}} = 55.3$ Hz, C, C2 ou C5), 97.9 (d, $J_{\text{CP}} = 6.4$ Hz, C, C3 ou C4), 98.1 (d, $J_{\text{CP}} = 6.4$ Hz, C, C3 ou C4), 171.6 (d, $J_{\text{CP}} = 18.9$ Hz, C, $\text{CO}_{\text{ester méthylique}}$), 172.5 (d, $J_{\text{CP}} = 17.5$ Hz, C, $\text{CO}_{\text{ester méthylique}}$).

HRMS (EI 70eV) : calculée pour $\text{C}_{29}\text{H}_{43}\text{O}_4\text{PFe}$: 542.2248 mesurée : 542.2231

(*S*_{Fc})-V-17

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (CDCl_3) : δ -32.5.

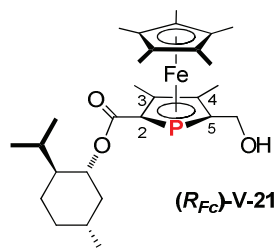
^1H RMN (CDCl_3):

δ 0.75 (d, $J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 3H, $\text{iPr}_{\text{menthyl}}$), 0.86 (d, $J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 3H, $\text{CH}_3_{\text{menthyl}}$), 0.91 (d, $J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 3H, $\text{iPr}_{\text{menthyl}}$), 0.96-1.31 (m, 4H, menthyl), 1.373-1.493 (m, 3H, menthyl), 1.63 (s, 15H, CH_3 Cp*), 2.04-2.16 (m, 2H, menthyl), 2.21 (s, 3H, $(\text{CH}_3)\text{C3}$ ou $(\text{CH}_3)\text{C4}$), 2.24 (s, 3H, $(\text{CH}_3)\text{C3}$ ou $(\text{CH}_3)\text{C4}$), 3.69 (s, 3H, $\text{CH}_3_{\text{ester méthylique}}$) 4.62 (td, $J_{\text{HH}} = 10.7$ Hz, $J_{\text{HH}} = 4.3$ Hz, 1H, menthyl).

^{13}C RMN (CDCl_3) :

δ 9.5 (s, CH_3 , CH_3 Cp*), 12.1 (s, CH_3 , $(\text{CH}_3)\text{C}3$ ou $(\text{CH}_3)\text{C}4$), 12.4 (s, CH_3 , $(\text{CH}_3)\text{C}3$ ou $(\text{CH}_3)\text{C}4$), 16.3 (s, CH_3 , menthyl), 21.1 (s, CH_3 , menthyl), 22.3 (s, CH_3 , menthyl), 23.44 (s, CH_2 , menthyl), 26.3 (s, CH, menthyl), 31.7 (s, CH menthyl), 34.5 (s, CH_2 , menthyl), 41.7 (s, CH_2 , CH_2 menthyl entre O et CHMe), 47.5 (s, CH), 51.3 (s, CH_3 , CH_3 ester méthylique), 74.6 (s, CH, $\text{OCH}_{\text{menthyl}}$), 82.0 (d, $J_{\text{CP}} = 57.9$ Hz, C, C2 ou C5), 83.9 (d, $J_{\text{CP}} = 57.9$ Hz, C, C2 ou C5), 85.0 (s, C, CCp^*), 98.1 (d, $J_{\text{CP}} = 6.2$ Hz, C, C3 ou C4), 98.4 (d, $J_{\text{CP}} = 5.6$ Hz, C, C3 ou C4), 171.8 (d, $J_{\text{CP}} = 18.4$ Hz, C, $\text{CO}_{\text{ester méthylique}}$), 172.5 (d, $J_{\text{CP}} = 18.7$ Hz, C, $\text{CO}_{\text{ester méthylique}}$).

HRMS (EI 70eV) : calculée pour $\text{C}_{29}\text{H}_{43}\text{O}_4\text{PFe}$: 542.2248 mesurée : 542.2230

 (R_{Fc}) -V-21

A une suspension de LiAlH_4 (560 mg, 15mmol, 4eq) dans 40mL THF, est ajouté lentement à -78°C le composé **(R_{Fc}) -V-17** (2g, 3.7mmol, 1eq) dissout lui-même dans 20mL THF. A la fin de l'addition, on laisse remonter à t.a. Après un contrôle par RMN ^{31}P de la disparition du réactif, après 5min, le milieu est traité par 650 mg de H_2O puis 650mg de NaOH (30%), puis par 650 mg de H_2O . Le milieu est agité à t.a. pendant 30min, la solution passe du marron à l'orange avec la formation de $\text{Al}(\text{OH})_3$ solide, $\text{Al}(\text{OH})_3$ est alors filtré. La phase aqueuse est extraite avec environ 50mL de CH_2Cl_2 puis les phases organiques sont rassemblées et séchées sur MgSO_4 . Après évaporation des solvants, l'huile obtenue est placée dans environ 5mL de CH_2Cl_2 et 5mL d'isooctane. Après une nouvelle évaporation, un solide jaune-orangé **(R_{Fc}) -V-21** est obtenu (1.85g, 97%).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (CD_2Cl_2) : δ -44. 97.

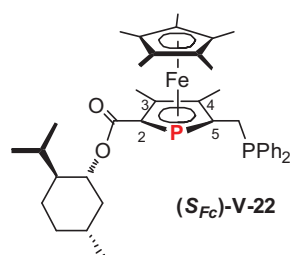
 ^1H RMN (CD_2Cl_2):

δ 0.70 (d, $J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 3H, $\text{iPr}_{\text{menthyl}}$), 0.90 (m, 3H, $\text{iPr}_{\text{menthyl}}$), 0.92 (m, 3H, $\text{CH}_3_{\text{menthyl}}$), 0.99-1.23 (m, 4H, menthyl), 1.34-1.57 (m, 3H, menthyl), 1.71 (s, 15H, CH_3 Cp*), 1.98 (s, 3H, $(\text{CH}_3)\text{C}4$), 2.04-2.18 (m, 2H, menthyl), 2.23 (s, 3H, $(\text{CH}_3)\text{C}3$), 4.11 (m, 2H, $(\text{CH}_2)\text{C}5$), 4.63 (dt, $J_{\text{HH}} = 10.8$ Hz, 3.6 Hz, 1H, $\text{OCH}_{\text{menthyl}}$).

 ^{13}C RMN (CD_2Cl_2) :

δ 10.1 (s, CH_3 , CH_3 Cp*), 10.9 (s, CH_3 , $(\text{CH}_3)\text{C}3$ ou $(\text{CH}_3)\text{C}4$), 12.7 (s, CH_3 , $(\text{CH}_3)\text{C}3$ ou $(\text{CH}_3)\text{C}4$), 16.4 (s, CH_3 , menthyl), 21.0 (s, CH_3 , $\text{iPr}_{\text{menthyl}}$), 22.3 (s, CH_3 , $\text{iPr}_{\text{menthyl}}$), 23.7 (s, CH_2 menthyl), 26.6 (s, CH, menthyl), 31.9 (s, CH, menthyl), 34.7 (s, CH_2 , menthyl), 41.9 (s, CH_2 , CH_2 menthyl entre O et CHMe), 47.8 (s, CH, menthyl), 60.3 (d, $J_{\text{CP}} = 23.2$ Hz, CH_2 , $(\text{CH}_2)\text{C}5$), 74.2 (s, CH, $\text{OCH}_{\text{menthyl}}$), 80.6 (d, $J_{\text{CP}} = 57.2$ Hz, C, C2), 83.9 (s, C, CCp^*), 95.6 (d, $J_{\text{CP}} = 5.5$ Hz, C, C3), 96.0 (d, $J_{\text{CP}} = 6.0$ Hz, C, C4), 99.3 (d, $J_{\text{CP}} = 54.7$ Hz, C, C5), 172.5 (d, $J_{\text{CP}} = 17.3$ Hz, C, CO).

HRMS (EI 70eV) : calculée pour $\text{C}_{28}\text{H}_{43}\text{O}_3\text{PFe}$: 514.2299 mesurée : 514.2293

(S_{Fe})-V-22

A une solution de **(R_{Fe})-V-21** (0.9 g, 1.7 mmol, 1 eq) dans 25mL de CH₂Cl₂, est ajouté à -30°C, HBF₄ (307 µL, 2 mmol, 1.1 eq) puis Ac₂O (165 µL, 1.7 mmol, 1 eq) puis Ph₂PH (305 µL, 1.7 mmol, 1 eq) assez rapidement. Après 10min d'agitation à -30°C, on laisse le milieu remonter à t.a.. Après contrôle par RMN ³¹P de la disparition du réactif, le milieu réactionnel est hydrolysé par 2mL de H₂O et 500µL de NEt₃ (2eq). Après évaporation des solvants, le solide est lavé avec 3*3mL de MeOH afin d'éliminer la phosphine restante, les traces d'acides et de bases. Un solide jaune clair **(S_{Fe})-V-22** est obtenu (0.9g, 75%).

³¹P{¹H} RMN (CD₂Cl₂) : δ -12.4 (d, J_{pp} = 21.9 Hz), -42.6 (d, J_{pp} = 22 Hz).

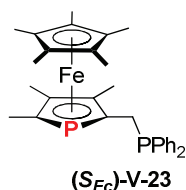
¹H RMN (CD₂Cl₂) :

δ 0.69 (d, J_{HH} = 6.9 Hz, 3H, iPr_{menthyl}), 0.89 (d, J_{HH} = 7.1 Hz, 3H, iPr_{menthyl}), 0.93 (d, J_{HH} = 6.7 Hz, 3H, CH₃_{menthyl}), 0.98-1.22 (m, 3H, menthyl), 1.27-1.58 (m, 4H, menthyl), 1.71 (s, CH₃ Cp*), 1.82 (s, 3H, (CH₃)C4), 1.88-2.13 (m, 2H, menthyl), 2.22 (s, 3H, (CH₃)C3), 2.83 (m, 2H, (CH₂)C5), 4.59 (td, J_{HH} = 10.9 Hz, 4.2 Hz, 1H, OCH_{menthyl}), 7.34 (m, 10H, Ph).

¹³C RMN (CD₂Cl₂) :

δ 10.0 (s, CH₃, CH₃ Cp*), 11.5 (s, CH₃, (CH₃)C3 ou (CH₃)C4), 13.0 (s, CH₃, (CH₃)C3 ou (CH₃)C4), 16.5 (s, CH₃, CH₃_{menthyl}), 21.0 (s, CH₃, iPr_{menthyl}), 22.3 (s, CH₃, iPr_{menthyl}), 23.7 (s, CH₂, menthyl), 26.4 (s, CH, CHiPr_{menthyl}), 28.9 (dd, J_{CP} = 20.2 Hz, 15.2 Hz, CH₂, (CH₂)C5), 31.9 (s, CH, menthyl), 34.7 (s, CH₂, menthyl), 41.9 (s, CH₂, CH₂_{menthyl} entre O et CHMe), 47.7 (s, CH, menthyl), 73.9 (s, CH, OCH_{menthyl}), 79.9 (d, J_{CP} = 58.2 Hz, C, C2), 83.4 (s, C, CCp*), 94.0 (d, J_{CP} = 4.2 Hz, C, C3), 95.9 (d, J_{CP} = 6.7 Hz, C, C4), 99.3 (dd, J_{CP} = 54.0 Hz, 17.8 Hz, C, C5), 128.5 (s, CH, Ph), 128.6 (s, CH, Ph), 128.7 (s, CH, Ph), 129.3 (s, CH, Ph), 132.8 (d, J_{CP} = 16.7 Hz, CH, Ph), 134.2 (d, J_{CP} = 19.1 Hz, CH, Ph), 138.0 (d, J_{CP} = 15.7 Hz, C, C_{ipso} Ph), 139.4 (d, J_{CP} = 16.8 Hz, C, C_{ipso} Ph), 172.9 (d, J_{CP} = 17.7 Hz, C, CO).

HRMS (EI 70eV) : calculée pour C₄₀H₅₂O₂P₂Fe : 682.2792 mesurée : 682.2802

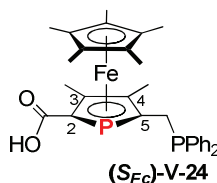
(S_{Fe})-V-23

A une solution de **(S_{Fe})-V-22** (100 mg, 0.14 mmol, 1 eq) dans 5 mL de THF est ajouté lentement à t.a. BH₃.SMe₂ (280 µL, 2.9 mmol, 20 eq). Le milieu est alors agité à 80°C pendant 15 jours. Après contrôle par RMN ³¹P de la disparition du réactif, le milieu réactionnel est hydrolysé par 82 µL de NEt₃ (4eq) chauffé à 80°C pendant 18 heures. Après évaporation du milieu, le solide

est lavé avec 3*3mL de MeOH afin d'éliminer la phosphine restante, les traces d'acides et de bases. Après évaporation et précipitation dans l'*iso*-octane, un solide jaune clair (**(S_{Fe})-V-23**) est obtenu (70 mg, 94%).

³¹P{¹H} RMN (CD₂Cl₂) : δ -12.6 (d, *J*_{PP} = 25.5 Hz), -60.2 (d, *J*_{PP} = 25.5 Hz).

(**S_{Fe}**)-V-24



A (**S_{Fe}**)-V-22 (503 mg, 1eq) est ajouté lentement 12 mL de TFA (excès) et 6 mL de H₂O (excès). Le milieu est alors agité à 80°C pendant 4 jours. Après contrôle par RMN ³¹P de la disparition du réactif, le TFA est évaporé à la trompe à eau. Après ajout d'eau et de NEt₃, la phase aqueuse est extraite par CH₂Cl₂. Après séchage sur MgSO₄ et évaporation de la phase organique, on obtient un solide (**S_{Fe}**)-V-24 après précipitation dans l'*iso*-octane (360 mg, 90%).

³¹P{¹H} RMN (CD₂Cl₂) : δ -12.3 (d, *J*_{PP} = 25.5 Hz), -41.5 (d, *J*_{PP} = 25.5 Hz).

¹H RMN (CD₂Cl₂) :

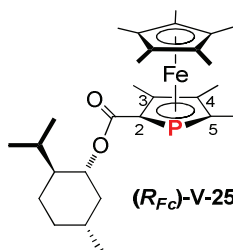
δ 1.69 (s, 15H, CH₃ Cp*), 1.79 (s, 3H, (CH₃)C3 ou (CH₃)C4), 2.19 (s, 3H, (CH₃)C3 ou (CH₃)C4), 2.89-2.93 (m, 2H, (CH₂)C5), 7.25-7.46 (m, 11H, Ph et COOH).

¹³C RMN (CD₂Cl₂) :

δ 9.7 (s, CH₃, CH₃Cp*), 11.6 (s, CH₃, (CH₃)C3 ou (CH₃)C4), 12.9 (s, CH₃, (CH₃)C3 ou (CH₃)C4), 28.9 (dd, *J*_{CP} = 18.7 Hz, 14.8 Hz, CH₂, (CH₂)C5), 77.2 (d, *J*_{CP} = 57.0 Hz, C, C2), 83.7 (s, C, CCp*), 94.6 (d, *J*_{CP} = 4.4 Hz, C, C3), 97.1 (d, *J*_{CP} = 5.8 Hz, C, C4), 98.3 (d, *J*_{CP} = 36.5 Hz, C, C5), 128.7 (d, *J*_{CP} = 7.0 Hz, CH, Ph), 129.5 (s, C, C_{ipso} Ph), 132.8 (d, *J*_{CP} = 17.5 Hz, CH, Ph), 134.1 (d, *J*_{CP} = 19.6 Hz, CH, Ph), 137.7 (d, *J*_{CP} = 14.7 Hz, CH, Ph), 139.4 (d, *J*_{CP} = 16.9 Hz, CH, Ph), 179.2 (d, *J*_{CP} = 20.0 Hz, CO).

HRMS (EI 70eV) : calculée pour C₃₀H₃₄O₂P₂Fe : 544.1384 mesurée : 544.1401

(**R_{Fe}**)-V-25



A une solution de (**R_{Fe}**)-V-21 (190 mg, 0.37 mmol, 1 eq) dans 6 mL de THF est ajouté lentement à t.a. BH₃.SMe₂ (105 μL, 1.1 mmol, 3 eq). Le milieu est alors agité à 80°C pendant 30min. Après contrôle de la disparition du réactif par RMN ³¹P, le milieu réactionnel est hydrolysé avec une solution de NH₄Cl. La phase aqueuse est extraite trois fois avec CH₂Cl₂. La

phase organique est alors séchée sur MgSO_4 . Après évaporation et précipitation à l'isooctane, un solide jaune clair (**(R_{Fe})-V-25**) est obtenu (140 mg, 77%).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (CD_2Cl_2) : δ -44. 3.

^1H RMN (CD_2Cl_2) :

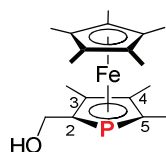
δ 0.70 (bd, 3H, $\text{iPr}_{\text{menthyl}}$), 0.89 (bd, 3H, $\text{iPr}_{\text{menthyl}}$), 0.94 (bd, 3H, $\text{CH}_3_{\text{menthyl}}$), 0.99-1.13 (m, 4H, menthyl), 1.42-1.58 (m, 3H, menthyl), 1.68 (m, $(\text{CH}_3)\text{C}5$), 1.71 (s, 15H, CH_3 Cp*), 1.91 (s, 3H, $(\text{CH}_3)\text{C}4$), 1.98-2.16 (m, 2H, $\text{CH}_2_{\text{menthyl}}$), 2.24 (s, 3H, $(\text{CH}_3)\text{C}3$), 4.61 (dt, $J_{\text{HH}} = 11.0$ Hz, 4.6 Hz, 1H, $\text{OCH}_{\text{menthyl}}$).

^{13}C RMN (CD_2Cl_2) :

δ 9.9 (s, CH_3 Cp*), 11.1 (s, CH_3 , $(\text{CH}_3)\text{C}3$ ou $(\text{CH}_3)\text{C}4$), 13.1 (s, CH_3 , $(\text{CH}_3)\text{C}3$ ou $(\text{CH}_3)\text{C}4$), 13.5 (d, $J_{\text{CP}} = 24.0$ Hz, CH_3 , $(\text{CH}_3)\text{C}5$), 16.4 (s, CH_3 , menthyl), 21.0 (s, CH_3 , $\text{iPr}_{\text{menthyl}}$), 22.3 (s, CH_3 , $\text{iPr}_{\text{menthyl}}$), 23.7 (s, CH_2 , menthyl), 26.6 (s, CH, menthyl), 32.0 (s, CH, menthyl), 34.8 (s, CH_2 , menthyl), 42.0 (s, CH_2 , menthyl), 47.8 (s, CH, menthyl), 73.9 (s, CH, $\text{OCH}_{\text{menthyl}}$), 79.1 (d, $J_{\text{CP}} = 57.0$ Hz, C, C2), 83.3 (s, C, CCp*), 94.0 (d, $J_{\text{CP}} = 4.9$ Hz, C, C3), 96.4 (d, $J_{\text{CP}} = 6.2$ Hz, C, C4), 97.5 (d, $J_{\text{CP}} = 53.1$ Hz, C, C5), 173.1 (d, $J_{\text{CP}} = 17.6$ Hz, C, CO).

HRMS (EI 70eV) : calculée pour $\text{C}_{28}\text{H}_{43}\text{O}_2\text{PFe}$: 498.2350 mesurée : 498.2346

(R_{Fe})-V-26



(R_{Fe})-V-26

A une suspension de LiAlH_4 (57 mg, 1.5 mmol, 4eq) dans 2 mL THF, est ajouté lentement à -78°C (**(R_{Fe})-V-25**) (184 mg, 0.37 mmol, 1eq) dissout lui-même dans 6 mL THF. A la fin de l'addition, on laisse remonter à t.a. et le milieu est agité à 80°C pendant toute la nuit. Après un contrôle par RMN ^{31}P de la disparition du réactif, le milieu est traité par 100 mg de H_2O puis 100 mg de NaOH (30%), puis par 100 mg de H_2O . Le milieu est agité à t.a. pendant 30min, la solution passe du marron à l'orange avec la formation de $\text{Al}(\text{OH})_3$ solide, $\text{Al}(\text{OH})_3$ est alors filtré. La phase aqueuse est extraite trois fois avec CH_2Cl_2 puis les phases organiques sont rassemblées et séchées sur MgSO_4 . Après évaporation des solvants, l'huile obtenue est placée dans environ 5mL de CH_2Cl_2 et est sublimée en chauffant à 40°C pendant 3h sous pression réduite. Le menthol se sublime et se dépose sur le doigt à sublimer sous forme d'aiguilles blanches. Le solide ainsi purifié est obtenu (**(R_{Fe})-V-26**) (100 mg, 78%).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (CD_2Cl_2) : δ -61.2.

^1H RMN (CD_2Cl_2):

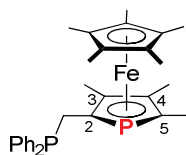
δ 1.67 (d, $J_{\text{HP}} = 10.0$ Hz, 3H, $(\text{CH}_3)\text{C}5$), 1.74 (s, 15H, CH_3 Cp*), 1.89 (s, 3H, $(\text{CH}_3)\text{C}3$ ou $(\text{CH}_3)\text{C}4$), 1.97 (s, 3H, $(\text{CH}_3)\text{C}3$ ou $(\text{CH}_3)\text{C}4$), 3.92-4.24 (m, 2H, $(\text{CH}_2)\text{C}2$).

^{13}C RMN (CD_2Cl_2):

δ 10.4 (s, CH_3 , CH_3 Cp*), 11.3 (bs, CH_3 , $(\text{CH}_3)\text{C}3$ et $(\text{CH}_3)\text{C}4$), 13.4 (d, $J_{\text{CP}} = 23.7$ Hz, CH_3 , $(\text{CH}_3)\text{C}5$), 60.8 (d, $J_{\text{CP}} = 22.6$ Hz, CH_2 , $(\text{CH}_2)\text{C}2$), 82.4 (s, C, CCp*), 91.9 (d, $J_{\text{CP}} = 3.5$ Hz, C, C3), 93.57 (d, $J_{\text{CP}} = 28.0$ Hz, C, C2), 93.60 (d, $J_{\text{CP}} = 3.5$ Hz, C, C4), 94.2 (d, $J_{\text{CP}} = 20.1$ Hz, C, C5).

HRMS (EI 70eV) : calculée pour $C_{18}H_{27}OPFe$: 346.1149 mesurée : 346.1143

(*R*_{Fe})-V-27



(*R*_{Fe})-V-27

A une solution de (*R*_{Fe})-V-26 (100 mg, 2.9 mmol, 1 eq) dans 3 mL de CH_2Cl_2 , est ajouté à $-30^\circ C$, HBF_4 (51 μL , 3.2 mmol, 1.1 eq) puis Ac_2O (27 μL , 2.9 mmol, 1 eq) puis Ph_2PH (50.2 μL , 2.9 mmol, 1 eq) assez rapidement. Après 10min d'agitation à $-30^\circ C$, on laisse le milieu remonter à t.a. Après contrôle par RMN ^{31}P de la disparition du réactif, le milieu réactionnel est hydrolysé par 2mL de H_2O et 160 μL de NEt_3 (4eq). Après évaporation du milieu, le solide est lavé avec 3*3mL de MeOH afin d'éliminer la phosphine restante, les traces d'acides et de bases. Un solide jaune clair (*R*_{Fe})-V-27 est obtenu (90 mg, 61%).

$^{31}P\{^1H\}$ RMN (CD_2Cl_2) : δ -12.6 (d, $J_{PP} = 25.5$ Hz), -60.0 (d, $J_{PP} = 25.5$ Hz).

1H RMN (CD_2Cl_2):

δ 1.60 (d, $J_{HP} = 10.4$ Hz, 3H, $(CH_3)C5$), 1.74 (s, 15H, CH_3 Cp*), 1.79 (s, 3H, $(CH_3)C3$ ou $(CH_3)C4$), 1.89 (s, 3H, $(CH_3)C3$ ou $(CH_3)C4$), 2.69-2.93 (m, 2H, $(CH_2)C2$), 7.16-7.58 (m, 10H, Ph).

^{13}C RMN (CD_2Cl_2):

δ 10.3 (s, CH_3 , CH_3 Cp*), 11.5 (s, CH_3 , $(CH_3)C3$ ou $(CH_3)C4$), 12.0 (s, CH_3 , $(CH_3)C3$ ou $(CH_3)C4$), 13.4 (d, $J_{CP} = 23.8$ Hz, CH_3 , $(CH_3)C5$), 28.9 (dd, $J_{CP} = 18.5$ Hz, 14.0 Hz, CH_2 , $(CH_2)C2$), 82.0 (s, C, CCp^*), 91.5 (dd, $J_{CP} = 54.5$ Hz, 18.8 Hz, C, C2), 91.8 (m, C, C3), 92.127 (d, $J_{CP} = 4.4$ Hz, C, C4), 92.8 (d, $J_{CP} = 54.6$ Hz, C, C5), 128.6 (d, $J_{CP} = 5.5$ Hz, CH, Ph), 129.2 (s, CH, Ph), 132.8 (d, $J_{CP} = 18.0$ Hz, CH, Ph), 134.0 (d, $J_{CP} = 19.5$ Hz, CH, Ph), 138.4 (d, $J_{CP} = 16.4$ Hz, C, C_{ipso} Ph), 140.1 (d, $J_{CP} = 17.2$ Hz, C, C_{ipso} Ph).

HRMS (EI 70eV) : calculée pour $C_{30}H_{36}P_2Fe$: 514.1642 mesurée : 514.1646

Annexe
Données Cristallographiques

ANNEXES

DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES

Partie I. Chapitre II.

Compound	C ₄₇ H ₃₆ AuClOP ₂ .2(CH ₂ Cl ₂)
Molecular formula	2161.93
Molecular weight	Yellow Block
Crystal habit	0.40x0.40x0.20
Crystal dimensions(mm)	triclinic
Crystal system	P -1
Space group	13.077(1)
a(Å)	16.378(1)
b(Å)	21.011(1)
c(Å)	78.645(1)
α(°)	81.869(1)
β(°)	89.889(1)
γ(°)	4366.0(5)
V(Å ³)	2
Z	1.644
d(g·cm ⁻³)	2144
F(000)	3.787
μ(cm ⁻¹)	multi-scan ; 0.3127 min, 0.5180 max
Absorption corrections	KappaCCD
Diffractometer	MoKα
X-ray source	0.71069
λ(Å)	graphite
Monochromator	150.0(1)
T (K)	phi and omega scans
Scan mode	30.02
Maximum θ	-18 16 ; -23 23 ; -29 27
HKL ranges	51863
Reflections measured	25432
Unique data	0.0292
Rint	19669
Reflections used	I > 2σI
Criterion	Fsqd
Refinement type	constr
Hydrogen atoms	

Parameters refined	1049
Reflections / parameter	18
wR2	0.0730
R1	0.0312
Weights a, b	0.0292 ; 0.0363
Gof	1.040
difference peak / hole (e Å ⁻³)	1.198(0.107) / -1.466(0.107)

Table 3. Bond lengths (Å) and angles (deg) for rh114

Au (1) -P (2)	2.3183 (8)	Au (1) -P (1)	2.3475 (7)
Au (1) -Cl (1)	2.4725 (8)	Au (2) -P (3)	2.3192 (7)
Au (2) -P (4)	2.3429 (7)	Au (2) -Cl (2)	2.4724 (8)
P (3) -C (49)	1.813 (3)	P (3) -C (69)	1.817 (3)
P (3) -C (172)	1.822 (3)	P (2) -C (41)	1.812 (3)
P (1) -C (25)	1.818 (3)	P (1) -C (18)	1.812 (3)
P (1) -C (22)	1.814 (3)	P (1) -C (22)	1.815 (3)
P (1) -C (12)	1.823 (3)	O (1) -C (13)	1.383 (3)
O (1) -C (11)	1.399 (3)	C (25) -C (24)	1.355 (4)
C (25) -C (26)	1.458 (4)	C (24) -C (23)	1.355 (4)
C (24) -H (24)	0.9500	C (56) -C (57)	1.388 (4)
C (56) -C (55)	1.396 (4)	C (89) -C (90)	1.400 (4)
C (89) -C (94)	1.398 (4)	C (60) -C (55)	1.381 (4)
C (89) -C (88)	1.467 (4)	C (60) -C (59)	1.407 (4)
C (60) -O (2)	1.391 (3)	C (26) -C (27)	1.407 (4)
C (26) -C (31)	1.387 (4)	C (6) -C (5)	1.396 (4)
C (6) -C (1)	1.381 (4)	C (22) -C (23)	1.352 (4)
C (16) -C (17)	1.532 (4)	C (88) -C (87)	1.359 (4)
C (82) -C (21)	1.867 (3)	C (82) -P (4)	1.868 (3)
C (82) -P (4)	1.867 (3)	C (23) -C (28)	1.400 (4)
C (23) -C (1)	1.401 (4)	C (27) -C (32)	1.395 (4)
C (27) -H (27)	0.9500	C (37) -C (38)	1.469 (4)
C (37) -C (36)	1.407 (4)	C (12) -C (13)	1.409 (4)
C (12) -C (11)	1.406 (4)	C (38) -C (39)	1.347 (4)
C (13) -C (8)	1.394 (4)	C (31) -H (31)	0.9500
C (31) -C (30)	1.389 (4)	C (4) -C (5)	1.383 (4)
C (4) -C (3)	1.378 (4)	C (5) -H (5)	0.9500
C (4) -H (4)	0.9500	C (21) -C (20)	1.398 (4)
C (21) -C (16)	1.386 (4)	C (49) -C (50)	1.409 (4)
C (49) -C (48)	1.395 (4)	C (84) -C (83)	1.414 (4)
C (84) -C (79)	1.382 (4)	C (72) -C (71)	1.354 (4)
C (84) -C (85)	1.475 (4)	C (85) -C (5)	1.382 (4)
C (72) -C (73)	1.432 (4)	C (5) -C (58)	1.438 (4)
C (8) -C (7)	1.534 (4)	C (71) -C (70)	1.438 (4)
C (59) -P (4)	1.818 (3)	C (55) -C (54)	1.528 (4)
C (71) -H (71)	0.9500	C (79) -C (80)	1.381 (4)
C (3) -H (3)	0.9500	C (28) -C (29)	1.367 (5)
C (79) -H (79)	0.9500	C (43) -C (44)	1.388 (4)
C (28) -H (28)	0.9500	C (43) -H (43)	0.9500
C (43) -C (42)	1.402 (4)	C (85) -P (4)	1.812 (3)
C (85) -C (86)	1.358 (4)	C (36) -H (36)	0.9500
C (36) -C (35)	1.392 (4)	C (10) -C (9)	1.403 (4)
C (10) -C (11)	1.367 (4)	C (44) -C (45)	1.373 (4)
C (10) -H (10)	0.9500	C (30) -C (29)	1.386 (4)
C (44) -H (44)	0.9500	C (29) -H (29)	0.9500
C (30) -H (30)	0.9500	C (3) -C (46)	1.441 (4)
C (46) -H (46)	0.9500	C (3) -C (46)	1.389 (4)
C (33) -H (33)	0.9500	C (47) -H (47)	0.9500
C (47) -C (42)	1.393 (4)	C (69) -C (68)	1.468 (4)
C (69) -C (70)	1.344 (4)	C (70) -H (70)	0.9500
C (42) -C (41)	1.461 (4)	C (83) -H (83)	0.9500
C (83) -C (82)	1.363 (4)	C (40) -H (40)	0.9500
C (40) -C (41)	1.360 (4)	C (80) -H (80)	0.9500
C (80) -C (81)	1.395 (4)	C (87) -H (87)	0.9500
C (87) -C (86)	1.444 (4)	C (94) -H (94)	0.9500
C (94) -C (93)	1.378 (4)	C (46) -H (46)	0.9500
C (46) -C (45)	1.385 (4)	C (35) -H (35)	0.9500
C (35) -C (34)	1.364 (5)	C (17) -C (16)	1.389 (4)
C (17) -C (18)	1.375 (5)	C (32) -C (33)	1.378 (4)
C (17) -H (17)	0.9500	C (32) -C (33)	1.381 (4)
C (18) -H (18)	0.9500	C (19) -C (19)	1.367 (5)
C (20) -H (20)	0.9500	C (16) -H (16)	0.9500
C (57) -C (58)	1.381 (4)	C (57) -H (57)	0.9500
C (82) -C (81)	1.364 (5)	C (82) -H (82)	0.9500
C (90) -C (91)	1.382 (4)	C (93) -C (92)	1.366 (5)
C (86) -H (86)	0.9500	C (81) -H (81)	0.9500
C (93) -H (93)	0.9500	C (91) -H (91)	0.9500
C (91) -C (92)	1.374 (5)	C (92) -H (92)	0.9500
C (45) -H (45)	0.9500	C (33) -C (34)	1.388 (4)
C (19) -H (19)	0.9500	C (34) -H (34)	0.9500
C (33) -H (33)	0.9500		

O(2) - C(48)	1.393(3)	C(54) - C(53)	1.514(4)
C(54) - C(62)	1.537(4)	C(54) - C(61)	1.551(4)
C(53) - C(48)	1.389(4)	C(53) - C(52)	1.403(4)
C(7) - C(14)	1.515(4)	C(7) - C(15)	1.554(3)
C(15) - H(15A)	0.9800	C(15) - H(15B)	0.9800
C(15) - H(15C)	0.9800	C(73) - C(78)	1.387(4)
C(73) - C(74)	1.407(4)	C(9) - H(9)	0.9500
C(61) - H(61A)	0.9800	C(61) - H(61B)	0.9800
C(61) - H(61C)	0.9800	C(14) - H(14A)	0.9800
C(11) - H(11)	0.9500	C(50) - C(51)	1.380(4)
C(66) - H(66)	0.9500	C(68) - H(63)	1.374(4)
C(67) - H(67)	1.4500	C(62) - H(62C)	0.9800
C(62) - H(62B)	0.9800	C(51) - H(51)	0.9500
C(51) - C(52)	1.372(5)	C(51) - H(51)	0.9500
C(52) - H(52)	0.9500	C(75) - C(76) #1	1.368(5)
C(75) - C(74)	1.382(4)	C(75) - H(75)	0.9500
C(78) - C(77)	1.372(4)	C(78) - H(78)	0.9500
C(74) - H(74)	0.9500	C(77) - C(76) #1	1.392(5)
C(77) - H(77)	0.9500	C(65) - C(66)	1.356(5)
C(65) - C(64) #2	1.367(5)	C(65) - H(65)	1.392(5)
C(76) - C(75) #1	0.9500	C(76) - C(77) #1	1.392(5)
C(76) - H(76)	0.9500	C(63) - C(64)	1.398(4)
C(63) - H(63)	0.9500	C(66) - C(67) #2	1.369(4)
C(66) - H(66)	0.9500	C(67) - C(66) #2	1.369(4)
C(67) - H(67)	0.9500	C(64) - C(65) #2	1.374(4)
C(61) - H(61)	0.9500	C(1) - C(9)	1.764(3)
C(1) - C(95)	1.759(4)	C(1) - C(96)	1.764(3)
C(58) - H(58)	0.9500	C(1) - C(95)	1.766(3)
Cl(16) - C(96)	1.765(4)	Cl(9) - C(97)	1.766(4)
Cl(10) - C(98) #1	1.724(5)	Cl(9) - C(98) #2	1.724(4)
C(95) - H(95A)	0.9900	C(95) - H(95B)	0.9900
C(96) - H(96A)	0.9900	C(96) - H(96B)	0.9900
C(97) - H(97A)	0.9900	C(97) - H(97B)	0.9900
1.724(4)	C(98) - Cl(10) #1	1.724(5)	
0.9900	C(98) - H(98B)	0.9900	

P(2) - Au(1) - P(1)	131.14(3)	P(2) - Au(1) - Cl(1)	118.87(3)
P(3) - Au(1) - P(1)	115.25(3)	P(3) - Au(1) - Cl(1)	111.52(3)
C(49) - P(3) - Cl(2)	105.8(1)	C(49) - P(3) - Cl(2)	105.6(1)
C(49) - P(3) - Au(2)	92.3(1)	C(49) - P(3) - Au(2)	92.3(1)
C(69) - P(3) - Au(2)	118.6(1)	C(72) - P(3) - Au(2)	115.8(1)
C(41) - P(2) - C(38)	105.6(1)	C(41) - P(2) - C(38)	92.9(1)
C(12) - P(2) - Au(1)	107.1(1)	C(41) - P(2) - Au(1)	117.8(1)
C(38) - P(2) - Au(1)	117.2(1)	C(38) - P(2) - Au(1)	113.1(1)
C(25) - P(1) - C(22)	92.6(1)	C(25) - P(1) - C(2)	104.3(1)
C(25) - P(1) - Au(1)	106.8(1)	C(25) - P(1) - Au(1)	116.4(1)
C(22) - P(1) - Au(1)	114.9(1)	C(2) - P(1) - Au(1)	138.3(1)
C(13) - O(1) - C(1)	113.5(2)	C(24) - C(25) - C(26)	128.8(2)
C(24) - C(25) - P(1)	107.9(2)	C(26) - C(25) - P(1)	123.2(2)
C(25) - C(24) - C(23)	115.3(3)	C(25) - C(24) - H(24)	122.3
C(57) - C(56) - H(56)	115.7	C(57) - C(56) - H(56)	119.7
C(94) - C(89) - C(90)	117.4(3)	C(94) - C(89) - C(88)	121.4(3)
C(90) - C(89) - C(88)	121.2(3)	C(55) - C(60) - C(59)	119.4(3)
C(31) - C(26) - C(27)	117.7(3)	C(31) - C(26) - C(25)	120.8(2)
Cl(1) - C(6) - C(7)	121.4(3)	C(5) - C(6) - C(7)	124.8(3)
C(23) - C(22) - C(21)	128.0(3)	C(23) - C(22) - P(1)	107.4(2)
C(21) - C(22) - P(1)	124.4(2)	C(87) - C(88) - P(4)	125.0(2)
C(87) - C(88) - P(4)	116.6(3)	C(3) - C(2) - C(1)	92.6(1)
Cl(1) - C(2) - P(1)	122.9(2)	C(28) - C(27) - H(27)	120.0
C(28) - C(27) - H(27)	119.8(3)	C(36) - C(37) - C(38)	119.8(3)
Cl(11) - C(12) - P(2)	120.5(2)	C(11) - C(12) - C(13)	117.3
O(1) - C(13) - C(8)	119.6(2)	O(1) - C(13) - C(12)	122.5(2)
C(8) - C(13) - C(12)	122.6(3)	C(39) - C(38) - C(37)	127.8(2)
C(39) - C(38) - P(2)	102.0(2)	C(37) - C(38) - P(2)	125.2(2)
C(26) - C(31) - C(30)	122.2(3)	C(26) - C(31) - H(31)	118.9
C(30) - C(4) - H(4)	119.8	C(5) - C(4) - C(5)	120.3(2)
C(4) - C(5) - H(5)	119.8	C(4) - C(5) - H(5)	119.8
C(6) - C(5) - C(6)	120.7(3)	C(16) - C(21) - C(20)	117.6(3)
C(16) - C(21) - C(22)	121.2(3)	C(20) - C(21) - C(22)	121.1(3)
C(48) - C(49) - C(50)	116.6(3)	C(48) - C(49) - P(3)	123.8(2)
C(50) - C(49) - P(3)	123.9(3)	O(1) - C(1) - O(1)	119.4(2)
C(79) - C(84) - C(83)	117.4(3)	C(79) - C(84) - C(85)	121.7(2)
C(83) - C(84) - C(85)	120.8(3)	C(71) - C(72) - C(73)	127.1(2)
C(71) - C(72) - P(3)	120.9(2)	C(71) - C(72) - P(3)	125.0(2)
C(9) - C(8) - C(13)	118.2(3)	C(9) - C(8) - C(7)	124.8(3)
C(13) - C(8) - C(7)	116.4(3)	C(58) - C(59) - C(60)	116.4(3)

C(58) - C(59) - P(4)	121.0(2)	C(60) - C(59) - P(4)	122.5(2)
C(72) - C(71) - H(71)	114.8(3)	C(72) - C(71) - H(71)	122.6
C(60) - C(55) - C(56)	122.6	C(60) - C(55) - C(56)	117.8(2)
C(56) - C(55) - C(54)	117.6(2)	C(56) - C(55) - C(54)	134.7(3)
C(4) - C(3) - H(3)	121.2(3)	C(4) - C(3) - H(3)	119.4
C(80) - C(79) - C(84)	119.4	C(80) - C(79) - C(84)	122.1(3)
C(84) - C(79) - H(79)	119.0	C(84) - C(79) - H(79)	119.0
C(29) - C(28) - H(28)	120.6(3)	C(29) - C(28) - H(28)	119.7
C(44) - C(43) - C(42)	119.7	C(44) - C(43) - C(42)	121.0(3)
C(42) - C(43) - H(43)	119.5	C(42) - C(43) - H(43)	119.5
C(86) - C(85) - P(4)	128.1(2)	C(86) - C(85) - P(4)	107.9(2)
C(35) - C(36) - H(37)	123.3(2)	C(35) - C(36) - H(37)	136.8(3)
C(11) - C(10) - H(10)	120.5(3)	C(11) - C(10) - H(10)	119.7
C(45) - C(44) - C(43)	119.7	C(45) - C(44) - C(43)	120.6(3)
C(43) - C(44) - H(44)	119.7	C(43) - C(44) - H(44)	119.7
C(29) - C(30) - H(30)	119.0(3)	C(29) - C(30) - H(30)	120.5
C(28) - C(29) - C(30)	120.5	C(28) - C(29) - C(30)	120.5(3)
C(30) - C(29) - H(29)	119.8	C(30) - C(29) - H(29)	119.8
C(22) - C(23) - H(23)	116.3(3)	C(22) - C(23) - H(23)	121.9
C(38) - C(39) - C(40)	121.9	C(38) - C(39) - C(40)	116.1(3)
C(40) - C(39) - H(39)	121.9	C(40) - C(39) - H(39)	121.9
C(46) - C(47) - H(47)	119.6	C(46) - C(47) - H(47)	119.6
C(70) - C(69) - C(68)	120.8(3)	C(70) - C(69) - C(68)	126.6(3)
C(68) - C(69) - P(3)	107.0(2)	C(68) - C(69) - P(3)	126.3(2)
C(69) - C(68) - H(68)	127.7(3)	C(69) - C(68) - H(68)	117.4(2)
C(69) - C(68) - C(71)	121.3(3)	C(69) - C(68) - C(71)	121.3(3)
C(71) - C(70) - H(70)	121.3	C(71) - C(70) - H(70)	121.3
C(82) - C(83) - H(83)	119.8	C(82) - C(83) - H(83)	119.8
C(41) - C(40) - C(39)	116.1(3)	C(41) - C(40) - C(39)	121.9
C(39) - C(40) - H(40)	121.9	C(39) - C(40) - H(40)	121.9
C(79) - C(80) - H(80)	120.6	C(79) - C(80) - H(80)	120.6
C(88) - C(87) - C(86)	121.7	C(88) - C(87) - C(86)	116.5(3)
C(86) - C(87) - H(87)	121.7	C(86) - C(87) - H(87)	119.5
C(93) - C(94) - H(94)	121.0(3)	C(93) - C(94) - H(94)	120.7(3)
C(45) - C(46) - C(47)	119.5	C(45) - C(46) - C(47)	120.7(3)
C(47) - C(46) - H(46)	121.2(3)	C(47) - C(46) - H(46)	119.6
C(34) - C(35) - H(35)	119.4	C(34) - C(35) - H(35)	119.4
C(18) - C(17) - C(16)	119.4	C(18) - C(17) - C(16)	138.8(3)
C(31) - C(32) - H(32)	119.4	C(31) - C(32) - H(32)	119.4
C(19) - C(20) - C(21)	120.8(3)	C(19) - C(20) - C(21)	120.8(3)
C(21) - C(20) - H(20)	119.6	C(21) - C(20) - H(20)	119.6
C(19) - C(18) - H(18)	120.0(3)	C(19) - C(18) - H(18)	120.0
C(21) - C(16) - C(17)	121.3(3)	C(21) - C(16) - C(17)	121.3(3)
C(17) - C(16) - H(16)	119.4	C(17) - C(16) - H(16)	119.4
C(58) - C(57) - H(57)	120.1	C(58) - C(57) - H(57)	120.1
C(83) - C(82) - C(81)	121.2(3)	C(83) - C(82) - C(81)	119.4
C(81) - C(82) - H(82)	119.4	C(81) - C(82) - H(82)	119.4
C(91) - C(90) - H(90)	119.6	C(91) - C(90) - H(90)	119.6
C(85) - C(86) - H(86)	122.5	C(85) - C(86) - H(86)	122.5
C(92) - C(93) - H(93)	119.6(3)	C(92) - C(93) - H(93)	119.6(3)
C(80) - C(81) - H(80)	120.0	C(80) - C(81) - H(80)	120.0
C(92) - C(91) - H(91)	119.8	C(92) - C(91) - H(91)	119.8
C(44) - C(45) - C(46)	119.2(3)	C(44) - C(45) - C(46)	119.2(3)
C(46) - C(45) - H(45)	120.4	C(46) - C(45) - H(45)	120.4
C(93) - C(92) - H(92)	120.1	C(93) - C(92) - H(92)	120.1
C(18) - C(19) - H(19)	119.8	C(18) - C(19) - H(19)	119.8
C(32) - C(33) - H(33)	119.9	C(32) - C(33) - H(33)	119.9
C(35) - C(34) - C(33)	120.2	C(35) - C(34) - C(33)	120.2
C(33) - C(34) - H(34)	92.6(1)	C(33) - C(34) - H(34)	92.6(1)
C(85) - P(4) - C(59)	108.0(1)	C(85) - P(4) - C(59)	108.0(1)
C(85) - P(4) - Au(2)	113.2(1)	C(85) - P(4) - Au(2)	113.2(1)
C(59) - P(4) - Au(2)	119.0	C(59) - P(4) - Au(2)	119.0
C(55) - C(54) - C(62)	112.6(2)	C(55) - C(54) - C(62)	112.6(2)
C(55) - C(54) - C(61)	108.6(2)	C(55) - C(54) - C(61)	108.6(2)
C(48) - C(53) - C(52)	117.1(3)	C(48) - C(53) - C(52)	117.1(3)
C(52) - C(53) - C(54)	124.7(3)	C(52) - C(53) - C(54)	124.7(3)
C(14) - C(7) - C(8)	112.8(2)	C(14) - C(7) - C(8)	112.8(2)
C(14) - C(7) - C(15)	109.1(2)	C(14) - C(7) - C(15)	109.1(2)
C(8) - C(7) - C(15)	107.6(2)	C(8) - C(7) - C(15)	107.6(2)
C(53) - C(48) - C(49)	109.5	C(53) - C(48) - C(49)	109.5
C(7) - C(15) - H(15A)	109.5	C(7) - C(15) - H(15A)	109.5
H(15A) - C(15) - H(15B)	109.5	H(15A) - C(15) - H(15B)	109.5
C(78) - C(73) - C(74)	118.2(3)	C(78) - C(73) - C(74)	118.2(3)
C(74) - C(73) - H(73)	126.8(3)	C(74) - C(73) - H(73)	126.8(3)
C(8) - C(9) - C(10)	120.5(3)	C(8) - C(9) - C(10)	120.5(3)
C(10) - C(9) - H(9)	119.7	C(10) - C(9) - H(9)	119.7
C(54) - C(61) - H(61B)	109.5	C(54) - C(61) - H(61B)	109.5
H(61A) - C(61) - H(61C)	109.5	H(61A) - C(61) - H(61C)	109.5
H(61B) - C(61) - H(61C)	109.5	H(61B) - C(61) - H(61C)	109.5

C(7)-C(14)-H(14A)	109.5	C(7)-C(14)-H(14B)	109.5
H(14A)-C(14)-H(14B)	109.5	H(14B)-C(14)-H(14C)	109.5
C(10)-C(11)-C(12)	121.1(3)	C(10)-C(11)-H(11)	119.4
C(12)-C(11)-H(11)	119.4	C(51)-C(50)-C(49)	120.2(3)
C(51)-C(50)-H(50)	119.9	C(49)-C(50)-H(50)	119.9
C(63)-C(68)-C(67)	117.2(3)	C(63)-C(68)-C(69)	122.2(3)
C(67)-C(68)-C(69)	120.6(3)	C(54)-C(62)-H(62A)	109.5
C(54)-C(62)-H(62B)	109.5	H(62A)-C(62)-H(62B)	109.5
C(54)-C(62)-H(62C)	109.5	H(62A)-C(62)-H(62C)	121.7(3)
H(62B)-C(62)-H(62C)	109.5	C(52)-C(51)-C(50)	119.2
C(52)-C(51)-H(51)	120.2(3)	C(50)-C(51)-H(51)	119.2
C(53)-C(52)-H(52)	119.8	C(53)-C(52)-H(52)	121.0(3)
C(76)#1-C(75)-C(74)	119.5	C(74)-C(75)-H(75)	119.5
C(77)-C(78)-H(78)	121.0(3)	C(77)-C(78)-H(78)	119.5
C(73)-C(78)-H(78)	119.5	C(75)-C(78)-C(73)	120.0(3)
C(75)-C(74)-H(74)	120.0	C(73)-C(74)-H(74)	120.0
C(78)-C(77)-H(77)	119.7	C(78)-C(77)-H(77)	119.7
C(76)#1-C(77)-H(77)	119.7	C(66)-C(65)-C(64)#2	118.6(3)
C(66)-C(65)-H(65)	120.7	C(64)#2-C(65)-H(65)	120.7
C(75)#1-C(76)-C(77)#1	119.1(3)	C(75)#1-C(76)-H(76)	120.4
C(77)#1-C(76)-H(76)	120.4	C(68)-C(63)-C(64)	120.7(3)
C(68)-C(63)-H(63)	119.6	C(64)-C(63)-H(63)	119.6
C(65)-C(66)-C(67)#2	121.7(3)	C(65)-C(66)-H(66)	119.2
C(67)#2-C(66)-H(66)	119.2	C(68)#2-C(67)-H(67)	119.2
C(67)#2-C(66)-H(67)	119.2	C(65)#2-C(67)-H(67)	119.5
C(65)#2-C(64)-C(63)	120.9(4)	C(65)#2-C(64)-H(64)	122.0(3)
C(63)-C(64)-H(64)	119.5	C(57)-C(58)-C(59)	119.0
C(57)-C(58)-H(58)	119.0	C(59)-C(58)-H(58)	119.0
Cl(3)-C(95)-Cl(4)	110.8(2)	Cl(3)-C(95)-H(95A)	109.5
Cl(4)-C(95)-H(95A)	109.5	Cl(3)-C(95)-H(95B)	109.5
Cl(4)-C(95)-H(95B)	109.5	H(95A)-C(95)-H(95B)	108.1
Cl(5)-C(96)-Cl(6)	111.1(2)	Cl(5)-C(96)-H(96A)	109.4
Cl(6)-C(96)-H(96A)	109.4	Cl(5)-C(96)-H(96B)	109.4
Cl(6)-C(96)-H(96B)	109.4	H(96A)-C(96)-H(96B)	108.0
Cl(8)-C(97)-Cl(7)	112.0(2)	Cl(8)-C(97)-H(97A)	109.2
Cl(7)-C(97)-H(97A)	109.2	Cl(8)-C(97)-H(97B)	109.2
Cl(7)-C(97)-H(97B)	109.2	H(97A)-C(97)-H(97B)	107.9
Cl(9)#2-C(98)-H(98A)	108.5	Cl(9)#2-C(98)-H(98B)	108.2
Cl(10)#1-C(98)-H(98A)	108.5	Cl(9)#2-C(98)-H(98B)	108.2
Cl(10)#1-C(98)-H(98B)	108.5	H(98A)-C(98)-H(98B)	107.5

Estimated standard deviations are given in the parenthesis.

Symmetry operators ::

1: x, y, z

2: -x, -y, -z

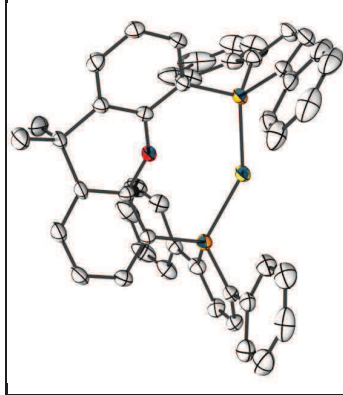


Figure II.2. Structure du complexe II-13-OTf.

Compound	gm639
Molecular formula	C ₄₇ H ₃₆ AuOP ₂ CF ₃ O ₃ S, 2CH ₂ Cl ₂
Molecular weight	8394.17
Crystal habit	Yellow Block
Crystal dimensions(mm)	0.28x0.24x0.20
Crystal system	triclinic
Space group	P-1
a(Å)	16.447(1)
b(Å)	16.986(1)
c(Å)	17.884(1)
α(°)	95.103(1)
β(°)	101.052(1)
γ(°)	99.753(1)
V(Å ³)	4794.5(5)
Z	2
d(g·cm ⁻³)	5.815
F(000)	8368
μ(cm ⁻¹)	3.698
Absorption corrections	multi-scan; 0.4241 min, 0.5250 max
Diffractometer	KappaCCD
X-ray source	MoKα
λ(Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(1)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	30.03
HKL ranges	-23 23; -23 23; -25 25
Reflections measured	51145
Unique data	27699
Rint	0.0448
Reflections used	19544
Criterion	I > 2σ(I)
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	constr
Parameters refined	1067
Reflections / parameter	18
wR2	0.1370
R1	0.0481
Weights a, b	0.0789; 0.0000
Gof	0.993
difference peak / hole (e Å ⁻³)	2.994(0.172) / -2.664(0.172)

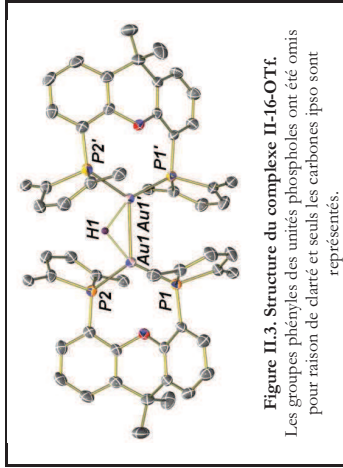
Table 3. Bond lengths (Å) and angles (deg) for gmc39

Au(1)-P(2)	2.300(1)	Au(1)-P(1)	2.301(1)
P(1)-C(25)	1.805(5)	P(1)-C(2)	1.805(5)
P(1)-C(38)	1.820(4)	P(2)-C(38)	1.820(4)
P(2)-C(12)	1.815(5)	P(2)-C(19)	1.828(4)
O(1)-C(1)	1.381(5)	O(1)-C(13)	1.394(5)
O(1)-C(2)	1.398(6)	O(1)-C(6)	1.417(6)
C(2)-C(3)	1.411(6)	C(3)-C(4)	1.387(6)
C(3)-H(3)	0.9500	C(4)-C(5)	1.361(7)
C(5)-H(4)	0.9500	C(5)-C(6)	1.379(6)
C(5)-H(5)	0.9500	C(6)-C(7)	1.525(6)
C(7)-C(14)	1.527(8)	C(7)-C(8)	1.531(6)
C(8)-C(9)	1.541(1)	C(8)-C(9)	1.532(6)
C(9)-H(9)	1.406(6)	C(9)-C(10)	1.393(6)
C(10)-C(11)	0.9500	C(10)-C(11)	1.371(6)
C(11)-H(10)	0.9500	C(11)-C(12)	1.361(7)
C(11)-C(13)	0.9500	C(12)-C(13)	1.379(6)
C(14)-H(14A)	0.9800	C(14)-H(14B)	0.9800
C(14)-H(14C)	0.9800	C(15)-H(15A)	0.9800
C(15)-H(15B)	0.9800	C(15)-H(15C)	0.9800
C(16)-C(17)	1.389(8)	C(16)-C(21)	1.396(7)
C(16)-H(16)	0.9500	C(17)-C(18)	1.35(1)
C(17)-H(17)	0.9500	C(18)-C(19)	1.41(1)
C(18)-H(18)	0.9500	C(19)-C(20)	1.387(8)
C(19)-H(19)	0.9500	C(20)-C(21)	1.400(7)
C(20)-H(20)	0.9500	C(21)-C(22)	1.456(7)
C(22)-C(23)	1.381(6)	C(23)-C(24)	1.443(7)
C(23)-H(23)	0.9500	C(24)-C(25)	1.347(7)
C(24)-H(24)	1.350(7)	C(25)-C(26)	1.456(7)
C(26)-H(26)	1.363(8)	C(26)-C(27)	1.363(8)
C(27)-C(28)	1.363(8)	C(27)-H(27)	0.9500
C(28)-C(29)	1.403(8)	C(28)-H(28)	0.9500
C(29)-C(30)	1.371(8)	C(29)-H(29)	0.9500
C(30)-C(31)	1.410(8)	C(30)-C(37)	0.9500
C(31)-H(31)	0.9500	C(32)-C(37)	1.376(8)
C(32)-C(33)	1.39(1)	C(32)-H(32)	0.9500
C(33)-C(34)	1.36(1)	C(33)-H(33)	0.9500
C(34)-C(35)	1.37(1)	C(34)-H(34)	0.9500
C(35)-C(36)	1.381(8)	C(35)-H(35)	0.9500
C(36)-C(37)	1.417(7)	C(36)-H(36)	0.9500
C(37)-C(38)	1.477(8)	C(38)-C(39)	1.342(7)
C(39)-C(40)	1.43(1)	C(39)-H(39)	0.9500
C(40)-C(41)	1.345(7)	C(40)-H(40)	0.9500
C(41)-C(42)	1.36(1)	C(42)-C(43)	1.36(1)
C(42)-C(43)	1.425(8)	C(43)-C(44)	1.36(1)
C(43)-H(43)	0.9500	C(44)-C(45)	1.393(8)
C(44)-H(44)	0.9500	C(45)-C(46)	1.393(8)
C(45)-H(45)	0.9500	C(46)-C(47)	1.392(8)
C(46)-H(46)	0.9500	C(47)-H(47)	0.9500
Au(2)-P(3)	2.299(1)	Au(2)-P(4)	2.306(1)
P(3)-C(69)	1.805(5)	P(3)-C(49)	1.821(4)
P(3)-C(72)	1.830(5)	P(4)-C(88)	1.808(5)
P(4)-C(85)	1.813(5)	P(4)-C(59)	1.827(4)
O(2)-C(60)	1.374(5)	O(2)-C(48)	1.413(5)
C(48)-C(49)	1.386(6)	C(48)-C(53)	1.401(6)
C(49)-C(50)	1.402(6)	C(50)-C(51)	1.371(7)
C(50)-H(50)	0.9500	C(51)-C(52)	1.352(7)
C(51)-H(51)	0.9500	C(52)-C(53)	1.352(7)
C(52)-H(52)	0.9500	C(53)-C(54)	1.531(7)
C(54)-C(55)	1.515(7)	C(54)-C(61)	1.53(1)
C(54)-C(62)	1.540(7)	C(55)-C(61)	1.394(6)
C(55)-C(56)	1.399(6)	C(56)-C(57)	1.376(7)
C(56)-H(56)	0.9500	C(57)-C(58)	1.382(6)
C(57)-H(57)	0.9500	C(58)-C(59)	1.387(6)
C(58)-H(58)	0.9500	C(59)-C(60)	1.408(6)
C(61)-H(61A)	0.9800	C(61)-H(61B)	0.9800
C(61)-H(61C)	0.9800	C(62)-H(62A)	0.9800
C(62)-H(62B)	0.9800	C(62)-H(62C)	0.9800
C(63)-C(64)	1.374(8)	C(63)-C(68)	1.403(6)
C(63)-H(63)	0.9500	C(64)-C(65)	1.388(8)
C(64)-H(64)	0.9500	C(65)-C(66)	1.352(8)
C(65)-H(65)	0.9500	C(66)-C(67)	1.409(7)
C(66)-H(66)	0.9500	C(67)-C(68)	1.450(7)
C(67)-H(67)	0.9500	C(68)-C(69)	1.460(7)
C(69)-C(70)	1.355(6)	C(70)-C(71)	1.446(8)
C(70)-H(70)	0.9500	C(71)-C(72)	1.344(7)
C(71)-H(71)	0.9500	C(72)-C(73)	1.443(8)
C(73)-C(74)	1.405(7)	C(73)-H(73)	1.413(6)
C(74)-C(75)	1.379(8)	C(74)-H(74)	0.9500
C(75)-C(76)	1.384(8)	C(75)-H(75)	0.9500
C(76)-C(77)	1.378(8)	C(76)-H(76)	0.9500
C(77)-H(77)	1.385(8)	C(77)-H(77)	0.9500
C(78)-H(78)	0.9500	C(79)-H(79)	1.381(8)
C(79)-H(79)	1.403(7)	C(80)-H(80)	0.9500
C(80)-H(80)	1.39(1)		

C(81)-C(82)	1.34(1)	C(81)-H(81)	0.9500
C(82)-C(83)	1.371(8)	C(82)-H(82)	0.9500
C(83)-H(83)	1.412(7)	C(83)-H(83)	0.9500
C(84)-C(85)	1.458(7)	C(84)-C(86)	1.350(7)
C(86)-C(87)	1.431(8)	C(86)-H(86)	0.9500
C(87)-C(88)	1.368(6)	C(87)-H(87)	0.9500
C(88)-C(89)	1.454(7)	C(88)-C(90)	1.399(7)
C(89)-C(91)	1.401(7)	C(89)-C(92)	1.35(1)
C(90)-C(92)	0.9500	C(90)-C(91)	1.39(1)
C(91)-H(91)	0.9500	C(91)-C(92)	1.38(1)
C(92)-C(93)	0.9500	C(92)-C(93)	1.357(8)
C(93)-C(94)	0.9500	C(93)-C(94)	1.350(8)
C(94)-H(94)	0.9500	C(94)-H(94)	0.9500
S(1)-C(95)	1.429(4)	S(1)-C(95)	1.807(8)
F(1)-C(95)	1.278(8)	F(2)-C(95)	1.30(1)
F(3)-C(95)	1.32(1)	S(2)-O(8)	1.352(6)
S(2)-O(7)	1.425(5)	S(2)-O(6)	1.480(6)
S(2)-C(96)	1.805(7)	F(4)-C(96)	1.33(1)
F(5)-C(96)	1.27(1)	F(6)-C(96)	1.337(8)
P(2)-Au(1)-P(1)	146.97(4)	C(25)-P(1)-C(22)	93.9(2)
C(25)-P(1)-C(2)	106.8(2)	C(22)-P(1)-C(2)	108.9(2)
C(25)-P(1)-Au(1)	117.7(1)	C(22)-P(1)-Au(1)	120.2(2)
C(2)-P(1)-Au(1)	108.1(1)	C(38)-P(2)-C(41)	93.4(2)
C(38)-P(2)-Au(1)	112.9(2)	C(41)-P(2)-C(12)	120.9(2)
C(12)-P(2)-Au(1)	108.6(1)	C(41)-P(2)-Au(1)	120.9(2)
O(1)-C(1)-C(2)	118.5(4)	O(1)-C(1)-C(13)	116.1(3)
C(2)-C(1)-C(6)	121.9(4)	C(1)-C(2)-C(3)	119.6(4)
C(1)-C(2)-P(1)	123.9(3)	C(3)-C(2)-P(1)	118.6(4)
C(4)-C(3)-C(2)	119.0(4)	C(4)-C(3)-H(3)	117.5(3)
C(2)-C(3)-H(3)	120.5(4)	C(5)-C(4)-C(3)	121.3(4)
C(5)-C(4)-H(4)	119.4	C(3)-C(4)-H(4)	119.4
C(4)-C(5)-C(6)	122.4(4)	C(4)-C(5)-H(5)	118.8
C(6)-C(5)-H(5)	118.8	C(5)-C(6)-C(1)	116.9(4)
C(5)-C(6)-C(7)	125.7(4)	C(1)-C(6)-C(7)	117.5(4)
C(6)-C(7)-C(14)	110.0(4)	C(6)-C(7)-C(8)	108.1(4)
C(14)-C(7)-C(15)	111.4(4)	C(6)-C(7)-C(15)	109.2(4)
C(7)-C(8)-C(15)	117.5(4)	C(8)-C(7)-C(15)	123.8(4)
C(9)-C(8)-C(13)	118.5(4)	C(8)-C(7)-C(13)	120.9(4)
C(13)-C(8)-C(7)	118.5(4)	C(8)-C(9)-C(10)	120.9(4)
C(8)-C(9)-H(9)	119.5	C(10)-C(9)-H(9)	119.5
C(11)-C(10)-C(9)	120.6(4)	C(11)-C(10)-H(10)	119.7
C(9)-C(10)-H(10)	119.7	C(10)-C(11)-C(12)	120.1(4)
C(10)-C(11)-H(11)	119.9	C(12)-C(11)-H(11)	119.9
C(13)-C(12)-C(11)	118.4(3)	C(13)-C(12)-P(2)	123.9(3)
C(11)-C(12)-P(2)	117.4(3)	C(12)-C(13)-O(1)	119.0(4)
O(1)-C(13)-C(8)	122.4(4)	O(1)-C(13)-C(6)	118.6(3)
C(7)-C(14)-H(14B)	109.5	C(7)-C(14)-H(14C)	109.5
H(14A)-C(14)-H(14B)	109.5	H(14B)-C(14)-H(14C)	109.5
G(7)-C(15)-H(15A)	109.5	G(7)-C(15)-H(15B)	109.5
H(15A)-C(15)-H(15B)	109.5	H(15B)-C(15)-H(15C)	109.5
C(17)-C(16)-C(21)	120.8(5)	C(17)-C(16)-H(16)	119.6
C(21)-C(16)-H(16)	119.6	C(18)-C(17)-H(17)	119.9(6)
C(18)-C(17)-H(17)	119.9(6)	C(17)-C(18)-C(19)	120.1
C(19)-C(18)-H(18)	120.0	C(20)-C(19)-C(18)	120.0
C(20)-C(19)-H(19)	120.0	C(19)-C(20)-C(21)	120.0
C(19)-C(20)-H(20)	120.0	C(21)-C(20)-H(20)	120.0
C(16)-C(21)-C(22)	121.4(5)	C(23)-C(22)-C(21)	127.2(4)
C(23)-C(22)-P(1)	126.0(3)	C(22)-C(23)-C(24)	122.7(4)
C(22)-C(23)-H(23)	122.7(4)	C(24)-C(23)-H(23)	122.7(4)
C(23)-C(24)-H(24)	121.1(4)	C(24)-C(25)-C(26)	126.9(4)
C(24)-C(25)-P(1)	106.8(4)	C(26)-C(25)-P(1)	123.1(4)
C(31)-C(26)-C(27)	117.8(5)	C(31)-C(26)-C(25)	123.1(4)
C(27)-C(26)-C(25)	119.1(4)	C(28)-C(27)-C(26)	121.0(5)
C(28)-C(27)-H(27)	119.5	C(27)-C(28)-H(28)	119.5
C(27)-C(28)-C(29)	120.9(5)	C(29)-C(28)-H(28)	119.6
C(29)-C(28)-H(28)	119.6	C(30)-C(29)-C(28)	118.8(6)
C(30)-C(29)-H(29)	120.6	C(29)-C(30)-H(30)	120.6
C(31)-C(30)-C(31)	121.1(5)	C(26)-C(31)-C(30)	119.4
C(31)-C(30)-H(30)	119.4	C(30)-C(31)-H(31)	119.8
C(37)-C(32)-C(33)	123.0(7)	C(37)-C(32)-H(32)	118.5
C(33)-C(32)-H(32)	118.5	C(34)-C(33)-H(33)	121.3(6)
C(33)-C(34)-C(35)	122.4(7)	C(33)-C(34)-H(34)	118.8
C(35)-C(34)-H(34)	118.8	C(34)-C(35)-C(36)	119.8(7)
C(34)-C(35)-H(35)	120.1	C(36)-C(35)-H(35)	120.1
C(35)-C(36)-C(37)	119.6(6)	C(32)-C(37)-C(36)	117.6(6)
C(37)-C(36)-H(36)	120.2		

C(32)-C(37)-C(38)	121.6(5)	C(36)-C(37)-C(38)	120.8(5)
C(39)-C(38)-P(2)	127.0(5)	C(39)-C(38)-P(2)	106.8(4)
C(37)-C(38)-P(2)	125.8(3)	C(38)-C(39)-C(40)	116.7(5)
C(38)-C(39)-H(39)	121.6(4)	C(40)-C(39)-H(39)	121.6(5)
C(41)-C(40)-C(39)	116.4(5)	C(41)-C(40)-H(40)	121.8
C(39)-C(40)-H(40)	121.8	C(40)-C(41)-C(42)	129.8(5)
C(40)-C(41)-P(2)	106.4(4)	C(42)-C(41)-C(42)	123.7(3)
C(47)-C(42)-C(43)	116.6(6)	C(47)-C(42)-P(2)	123.7(3)
C(43)-C(42)-C(41)	120.6(5)	C(44)-C(43)-C(42)	122.4(6)
C(44)-C(43)-H(43)	119.3	C(42)-C(43)-H(43)	119.3
C(45)-C(44)-C(43)	120.3(6)	C(45)-C(44)-H(44)	119.9
C(43)-C(44)-H(44)	119.9	C(44)-C(45)-H(45)	120.5(6)
C(45)-C(46)-C(47)	119.0(6)	C(45)-C(46)-H(46)	119.9
C(47)-C(46)-H(46)	119.0	C(46)-C(47)-C(46)	122.2(5)
C(42)-C(47)-H(47)	118.9	C(46)-C(47)-H(47)	118.9
P(3)-Au(2)-P(4)	145.54(4)	C(69)-P(3)-C(49)	104.9(2)
C(69)-P(3)-C(72)	93.7(2)	C(49)-P(3)-C(72)	110.6(2)
C(72)-P(3)-Au(2)	120.2(2)	C(49)-P(3)-Au(2)	109.3(1)
C(88)-P(4)-C(59)	116.9(2)	C(88)-P(4)-C(85)	93.3(2)
C(88)-P(4)-Au(2)	108.4(2)	C(85)-P(4)-C(59)	109.8(2)
C(59)-P(4)-Au(2)	118.8(1)	C(60)-P(4)-Au(2)	116.1(2)
C(59)-P(4)-Au(2)	109.3(1)	C(60)-O(2)-C(48)	115.4(3)
C(49)-C(48)-C(53)	123.2(4)	C(49)-C(48)-O(2)	118.9(4)
C(53)-C(48)-O(2)	117.9(4)	C(48)-C(49)-C(50)	117.4(4)
C(53)-C(49)-C(50)	119.4(3)	C(48)-C(49)-H(49)	119.4(4)
C(50)-C(51)-C(52)	120.7(4)	C(51)-C(52)-H(52)	119.4(3)
C(49)-C(50)-H(50)	119.7	C(50)-C(51)-H(51)	119.4(3)
C(50)-C(51)-H(51)	119.8	C(52)-C(51)-C(52)	120.4(5)
C(53)-C(52)-C(51)	121.1(5)	C(53)-C(52)-H(52)	119.8
C(51)-C(52)-H(52)	119.5	C(52)-C(53)-C(48)	117.2(4)
C(52)-C(53)-C(54)	125.2(4)	C(48)-C(53)-C(54)	117.5(4)
C(55)-C(54)-C(53)	107.2(4)	C(55)-C(54)-C(61)	108.0(4)
C(53)-C(54)-C(61)	108.9(4)	C(61)-C(54)-C(62)	111.6(5)
C(53)-C(54)-C(62)	111.0(4)	C(61)-C(54)-C(62)	110.0(5)
C(60)-C(55)-C(56)	117.0(4)	C(60)-C(55)-C(54)	118.0(4)
C(56)-C(55)-C(54)	125.0(4)	C(57)-C(56)-C(55)	121.8(4)
C(57)-C(56)-H(56)	119.1	C(55)-C(56)-H(56)	119.1
C(56)-C(57)-C(58)	120.2(4)	C(56)-C(57)-H(57)	119.9
C(57)-C(58)-H(58)	119.8	C(58)-C(57)-H(57)	119.8
C(58)-C(59)-C(60)	118.4(4)	C(58)-C(59)-H(59)	118.7(3)
C(60)-C(59)-P(4)	122.9(3)	C(59)-C(60)-C(59)	118.9(4)
O(2)-C(60)-C(59)	118.9(4)	C(55)-C(60)-C(55)	122.1(4)
C(54)-C(61)-H(61A)	109.5	C(54)-C(61)-H(61B)	109.5
H(61A)-C(61)-H(61B)	109.5	C(54)-C(61)-H(61C)	109.5
C(54)-C(62)-H(62A)	109.5	H(61B)-C(61)-H(61C)	109.5
H(62A)-C(62)-H(62B)	109.5	C(54)-C(62)-H(62B)	109.5
H(62A)-C(62)-H(62C)	109.5	C(54)-C(62)-H(62C)	109.5
C(64)-C(63)-C(68)	121.5(5)	C(64)-C(63)-H(63)	119.2
C(68)-C(63)-H(63)	119.2	C(63)-C(64)-C(65)	120.2(5)
C(63)-C(64)-H(64)	119.9	C(63)-C(64)-H(64)	119.9
C(66)-C(65)-H(65)	120.0(6)	C(65)-C(64)-H(64)	119.9
C(65)-C(66)-H(66)	119.7	C(65)-C(66)-C(67)	120.0(5)
C(66)-C(67)-C(68)	120.7(5)	C(67)-C(66)-H(66)	119.7
C(68)-C(67)-H(67)	119.6	C(66)-C(67)-H(67)	119.6
C(63)-C(68)-C(69)	122.5(4)	C(63)-C(68)-C(67)	116.9(5)
C(70)-C(69)-C(68)	127.6(5)	C(67)-C(68)-C(69)	120.5(4)
C(68)-C(69)-P(3)	125.1(3)	C(70)-C(69)-P(3)	107.3(4)
C(69)-C(70)-H(70)	122.5	C(69)-C(70)-C(71)	115.1(5)
C(72)-C(71)-C(70)	118.0(5)	C(71)-C(70)-H(70)	122.5
C(70)-C(71)-H(71)	121.0	C(72)-C(71)-H(71)	121.0
C(71)-C(72)-P(3)	105.4(4)	C(71)-C(72)-C(73)	128.1(4)
C(74)-C(73)-C(78)	116.8(5)	C(73)-C(72)-P(3)	126.3(3)
C(78)-C(73)-C(72)	120.0(4)	C(74)-C(73)-C(72)	123.2(4)
C(73)-C(74)-H(74)	120.8(6)	C(73)-C(74)-C(73)	121.5(5)
C(76)-C(75)-H(75)	119.6	C(74)-C(75)-H(75)	119.6
C(77)-C(76)-H(76)	120.7	C(74)-C(75)-H(75)	118.6(6)
C(76)-C(77)-C(78)	121.7(5)	C(77)-C(76)-H(76)	120.7
C(78)-C(77)-H(77)	119.2	C(76)-C(77)-H(77)	119.2
C(77)-C(78)-H(78)	119.8	C(77)-C(78)-C(73)	120.4(5)
C(80)-C(79)-C(84)	121.9(5)	C(73)-C(78)-H(78)	119.8
C(84)-C(79)-H(79)	119.0	C(80)-C(79)-H(79)	119.0
C(79)-C(80)-H(80)	120.8	C(79)-C(80)-C(81)	118.3(6)
C(82)-C(81)-C(80)	121.2(6)	C(81)-C(80)-H(80)	120.8
C(81)-C(82)-H(82)	119.4	C(82)-C(81)-H(81)	119.4
C(82)-C(83)-C(84)	120.7(6)	C(83)-C(82)-H(82)	121.0(6)
C(79)-C(84)-C(85)	122.6(4)	C(82)-C(83)-H(83)	119.9
C(86)-C(85)-C(84)	127.2(4)	C(83)-C(84)-C(85)	120.7(5)
C(84)-C(85)-P(4)	125.6(3)	C(86)-C(85)-P(4)	106.9(4)
C(85)-C(86)-H(86)	116.1(4)	C(85)-C(86)-C(87)	121.8
C(88)-C(87)-H(87)	121.9	C(87)-C(86)-H(86)	121.8
C(88)-C(87)-H(87)	121.9	C(87)-C(86)-H(87)	121.9

C(86)-C(87)-H(87)	121.9	C(87)-C(88)-C(89)	127.4(5)
C(87)-C(88)-P(4)	106.5(4)	C(89)-C(88)-P(4)	126.1(3)
C(90)-C(89)-C(88)	118.1(5)	C(90)-C(89)-C(88)	120.0(5)
C(94)-C(89)-C(88)	121.9(4)	C(91)-C(90)-C(89)	121.2(6)
C(91)-C(90)-H(90)	119.4	C(89)-C(90)-H(90)	119.4
C(90)-C(91)-C(92)	120.5(6)	C(90)-C(91)-H(91)	119.7
C(92)-C(91)-H(91)	119.7	C(93)-C(92)-C(91)	120.5(6)
C(93)-C(92)-H(92)	119.8	C(91)-C(92)-H(92)	119.8
C(92)-C(93)-C(94)	118.7(6)	C(92)-C(93)-H(93)	120.7
C(94)-C(93)-H(93)	120.7	C(93)-C(94)-C(89)	121.0(5)
C(93)-C(94)-H(94)	119.5	C(89)-C(94)-H(94)	119.5
O(3)-S(1)-O(4)	114.6(3)	O(5)-S(1)-O(3)	115.6(3)
O(4)-S(1)-C(95)	101.5(3)	O(5)-S(1)-C(95)	104.2(3)
F(1)-C(95)-P(2)	109.7(7)	O(3)-S(1)-C(95)	104.7(7)
F(2)-C(95)-F(3)	112.6(6)	F(1)-C(95)-S(1)	114.8(5)
O(8)-S(2)-O(7)	116.1(4)	F(3)-C(95)-S(1)	111.1(6)
O(7)-S(2)-C(96)	111.6(3)	O(8)-S(2)-O(6)	117.5(5)
F(5)-C(96)-F(4)	107.9(7)	O(6)-S(2)-C(96)	104.6(4)
F(4)-C(96)-F(6)	109.0(6)	F(5)-C(96)-F(6)	98.2(3)
F(4)-C(96)-S(2)	108.8(5)	F(5)-C(96)-S(2)	112.7(5)
F(6)-C(96)-S(2)	108.8(5)	F(6)-C(96)-S(2)	109.7(5)



Compound	gm702
Molecular formula	C ₉₄ H ₇₅ Au ₂ O ₂ P ₄ CF ₃ O ₃ S
Molecular weight	1901.41
Crystal habit	Brown Needle
Crystal dimensions(mm)	0.50x0.12x0.12
Crystal system	orthorhombic
Space group	Pben
a(Å)	20.828(1)
b(Å)	15.631(1)
c(Å)	23.608(1)
α(°)	90.00
β(°)	90.00
γ(°)	90.00
V(Å ³)	7685.9(7)
Z	4
d(g·cm ⁻³)	1.643
F(000)	3776
μ(cm ⁻¹)	3.988
Absorption corrections	multi-scan ; 0.2404 min, 0.6461 max
Diffractionmeter	KappaCCD
X-ray source	MoKα
λ(Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(1)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	30.02
HKL ranges	-29 20 ; -21 22 ; -30 33
Reflections measured	75831
Unique data	11204
Rint	0.0573
Reflections used	7885
Criterion	I > 2σ(I)
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	mixed
Parameters refined	499
Reflections / parameter	15
wR2	0.0849
R1	0.0316
Weights a, b	0.0370 ; 10.446
Gof	1.010
difference peak / hole (e Å ⁻³)	2.173(0.113) / -1.318(0.113)

Table 3 . Bond lengths (Å) and angles (deg) for gm702

Au(1)-P(1)	2.308(1)	Au(1)-P(2)	2.446(1)
Au(1)-Au(1) #4	2.7542(3)	Au(1)-H(1)	1.70(3)
P(1)-C(25)	1.814(3)	P(1)-C(22)	1.814(3)
P(1)-C(2)	1.825(3)	P(2)-C(41)	1.807(3)
P(2)-C(12)	1.811(3)	P(2)-C(38)	1.818(3)
O(19)-C(1)	1.388(4)	O(19)-C(13)	1.391(4)
C(1)-C(6)	1.394(4)	C(1)-C(2)	1.398(4)
C(2)-C(3)	1.401(5)	C(3)-C(4)	1.374(5)
C(3)-H(3)	0.9500	C(4)-C(5)	1.385(5)
C(4)-H(4)	0.9500	C(5)-C(6)	1.388(5)
C(5)-H(5)	0.9500	C(6)-C(7)	1.391(5)
C(7)-C(15)	1.527(5)	C(7)-C(8)	1.351(4)
C(7)-C(14)	1.547(5)	C(8)-C(13)	1.351(4)
C(8)-C(9)	1.398(5)	C(9)-C(10)	1.384(5)
C(9)-H(9)	0.9500	C(10)-C(11)	1.377(5)
C(10)-H(10)	0.9500	C(11)-C(12)	1.395(5)
C(11)-H(11)	0.9500	C(12)-C(13)	1.396(5)
C(14)-H(14A)	0.9800	C(14)-H(14B)	0.9800
C(14)-H(14C)	0.9800	C(15)-H(15A)	0.9800
C(15)-H(15B)	0.9800	C(15)-H(15C)	0.9800
C(16)-C(21)	1.383(5)	C(16)-C(17)	1.393(5)
C(16)-H(16)	0.9500	C(17)-C(18)	1.388(6)
C(17)-H(17)	0.9500	C(18)-C(19)	1.377(7)
C(19)-H(19)	0.9500	C(19)-C(20)	1.373(5)
C(19)-H(18)	0.9500	C(20)-C(21)	1.403(5)
C(20)-H(20)	0.9500	C(21)-C(22)	1.466(5)
C(22)-C(23)	1.343(5)	C(23)-C(24)	1.447(5)
C(23)-H(23)	0.9500	C(24)-C(25)	1.346(5)
C(24)-H(24)	0.9500	C(25)-C(26)	1.470(5)
C(26)-C(31)	1.378(6)	C(26)-C(27)	1.380(5)
C(27)-C(28)	1.381(6)	C(27)-H(27)	0.9500
C(28)-C(29)	1.360(6)	C(28)-H(28)	0.9500
C(29)-C(30)	1.363(6)	C(29)-H(29)	0.9500
C(30)-C(31)	1.392(5)	C(30)-H(30)	0.9500
C(31)-H(31)	0.9500	C(32)-C(33)	1.383(5)
C(32)-C(37)	1.401(5)	C(32)-H(32)	0.9500
C(33)-C(34)	1.365(5)	C(33)-H(33)	0.9500
C(34)-C(35)	1.370(6)	C(34)-H(34)	0.9500
C(35)-C(36)	1.377(6)	C(35)-H(35)	0.9500
C(36)-C(37)	1.387(5)	C(36)-H(36)	0.9500
C(37)-C(38)	1.478(5)	C(38)-C(39)	1.359(5)
C(39)-C(40)	1.444(5)	C(39)-H(39)	0.9500
C(40)-C(41)	1.351(5)	C(40)-H(40)	0.9500
C(41)-C(42)	1.470(5)	C(42)-C(43)	1.375(5)
C(42)-C(47)	1.402(5)	C(43)-C(44)	1.412(6)
C(43)-H(43)	0.9500	C(44)-C(45)	1.370(6)
C(44)-H(44)	0.9500	C(45)-C(46)	1.372(6)
C(45)-H(45)	0.9500	C(46)-C(47)	1.384(5)
C(46)-H(46)	0.9500	C(47)-H(47)	0.9500
S(1)-O(3)	1.394(3)	S(1)-O(2)	1.421(4)
S(1)-O(4)	1.438(4)	S(1)-C(46)#5	1.622(4)
S(1)-S(1)#5	1.622(4)		
P(1)-Au(1)-P(2)	124.77(3)	P(1)-Au(1)-Au(1) #4	117.08(2)
P(2)-Au(1)-Au(1) #4	117.24(2)	P(1)-Au(1)-H(1)	144.9(8)
P(2)-Au(1)-H(1)	89(1)	Au(1) #4-Au(1)-H(1)	36(1)
C(25)-P(1)-C(22)	92.3(2)	C(25)-P(1)-C(2)	104.8(2)
C(22)-P(1)-C(2)	104.4(2)	C(2)-P(1)-Au(1)	111.8(1)
C(41)-P(2)-Au(1)	118.1(1)	C(2)-P(1)-Au(1)	121.1(1)
C(41)-P(2)-C(12)	108.4(2)	C(41)-P(2)-C(38)	92.8(2)
C(12)-P(2)-C(38)	111.6(2)	C(41)-P(2)-Au(1)	110.8(1)
C(12)-P(2)-Au(1)	123.1(1)	C(38)-P(2)-Au(1)	106.0(1)
C(1)-O(19)-C(13)	115.9(2)	O(19)-C(1)-C(6)	119.9(3)
C(1)-O(19)-C(1)	116.6(3)	C(6)-C(1)-C(2)	123.5(3)
C(1)-O(19)-C(2)	117.1(2)	C(2)-C(1)-C(6)	120.6(3)
C(1)-O(19)-C(13)	119.4(2)	C(2)-C(1)-C(2)	119.7
C(3)-C(4)-H(4)	119.7	C(3)-C(4)-H(4)	121.3(3)
C(3)-C(4)-C(5)	120.7(3)	C(4)-C(5)-C(6)	119.3
C(5)-C(6)-H(5)	119.3	C(5)-C(6)-C(7)	124.3(3)
C(5)-C(6)-C(1)	116.8(3)	C(6)-C(7)-C(15)	111.4(3)
C(1)-C(6)-C(7)	118.8(3)	C(6)-C(7)-C(8)	111.6(3)
C(6)-C(7)-C(8)	108.2(3)	C(15)-C(7)-C(8)	109.6(3)
C(6)-C(7)-C(14)	107.3(3)	C(13)-C(8)-C(9)	117.1(3)
C(8)-C(7)-C(14)	107.3(3)	C(9)-C(8)-C(7)	124.3(3)
C(13)-C(8)-C(7)	118.5(3)	C(10)-C(9)-H(9)	119.8
C(10)-C(9)-C(8)	120.5(3)	C(11)-C(10)-C(9)	119.4
C(8)-C(9)-H(9)	119.8	C(9)-C(10)-H(9)	119.8
C(10)-C(11)-H(11)	120.3(3)	C(11)-C(11)-H(11)	117.5(3)
C(11)-C(11)-C(12)	119.8	C(11)-C(12)-P(2)	119.8(2)
C(12)-C(11)-H(11)	122.7(3)	O(19)-C(13)-C(12)	116.5(3)
O(19)-C(13)-C(8)	120.1(3)	C(7)-C(14)-H(14A)	109.5
C(8)-C(13)-C(12)	123.4(3)		

C(7)-C(14)-H(14B)	109.5	H(14A)-C(14)-H(14B)	109.5
C(7)-C(14)-H(14C)	109.5	H(14A)-C(14)-H(14C)	109.5
H(14B)-C(14)-H(14C)	109.5	C(7)-C(15)-H(15A)	109.5
C(7)-C(15)-H(15B)	109.5	H(15A)-C(15)-H(15C)	109.5
C(7)-C(15)-H(15C)	109.5	H(15A)-C(15)-H(15B)	109.5
H(15B)-C(15)-H(15C)	109.5	C(21)-C(16)-C(17)	120.8 (4)
C(21)-C(16)-H(16)	119.6	C(17)-C(16)-H(16)	119.6
C(18)-C(17)-C(16)	120.3	C(18)-C(17)-H(17)	120.3
C(18)-C(17)-H(17)	119.3 (4)	C(19)-C(18)-C(17)	120.2 (4)
C(19)-C(18)-H(18)	119.9	C(17)-C(18)-H(18)	119.9
C(19)-C(19)-C(20)	120.6 (4)	C(19)-C(19)-H(19)	119.7
C(20)-C(19)-H(19)	119.9	C(20)-C(19)-H(20)	120.1 (4)
C(20)-C(21)-C(16)	119.9	C(21)-C(16)-H(16)	119.6
C(20)-C(21)-C(22)	118.7 (4)	C(21)-C(22)-C(23)	122.4 (3)
C(22)-C(23)-C(24)	118.7 (4)	C(23)-C(24)-H(24)	125.5 (3)
C(22)-C(23)-H(23)	125.8 (3)	C(23)-C(24)-H(24)	125.5 (3)
C(24)-C(23)-H(23)	122.1	C(25)-C(24)-C(23)	115.8 (3)
C(25)-C(24)-H(24)	122.1	C(24)-C(25)-P(1)	107.9 (3)
C(24)-C(25)-C(26)	122.6 (3)	C(27)-C(26)-C(25)	117.8 (3)
C(26)-C(25)-P(1)	125.5 (3)	C(27)-C(26)-C(27)	119.9 (3)
C(31)-C(26)-C(25)	122.3 (3)	C(26)-C(27)-H(27)	119.3
C(31)-C(26)-C(27)	121.4 (4)	C(26)-C(27)-C(28)	119.3
C(28)-C(27)-C(26)	119.3	C(27)-C(28)-H(28)	120.1
C(28)-C(28)-H(28)	120.1	C(28)-C(28)-H(29)	120.1 (4)
C(29)-C(30)-H(30)	119.5	C(29)-C(30)-C(31)	120.0 (4)
C(29)-C(30)-C(31)	120.0	C(31)-C(30)-H(30)	120.0 (4)
C(30)-C(31)-H(31)	120.7 (4)	C(31)-C(30)-H(31)	119.6
C(30)-C(31)-H(32)	119.6	C(32)-C(31)-H(32)	120.3 (4)
C(33)-C(32)-H(32)	119.8	C(33)-C(32)-C(37)	119.8
C(34)-C(33)-C(32)	121.0 (4)	C(34)-C(33)-H(33)	119.5
C(32)-C(33)-H(33)	119.5	C(33)-C(34)-C(35)	119.2 (4)
C(33)-C(34)-H(34)	120.4	C(35)-C(34)-H(34)	120.4
C(36)-C(35)-C(34)	120.6 (4)	C(35)-C(35)-H(35)	119.7
C(34)-C(35)-H(35)	119.7	C(35)-C(36)-C(37)	121.0 (4)
C(35)-C(36)-H(36)	119.5	C(37)-C(36)-H(36)	119.5
C(36)-C(37)-C(32)	117.8 (3)	C(36)-C(37)-C(38)	120.5 (3)
C(32)-C(37)-C(36)	121.5 (3)	C(37)-C(38)-C(37)	120.5 (3)
C(32)-C(37)-H(37)	116.5 (3)	C(38)-C(39)-H(39)	120.2 (3)
C(38)-C(39)-H(39)	119.3	C(38)-C(39)-H(39)	120.2 (3)
C(40)-C(39)-H(39)	121.9	C(41)-C(40)-C(39)	115.4 (3)
C(41)-C(40)-H(40)	122.3	C(39)-C(40)-H(40)	122.3
C(40)-C(41)-C(42)	126.4 (3)	C(40)-C(41)-P(2)	107.6 (3)
C(42)-C(41)-P(2)	125.5 (3)	C(43)-C(42)-C(47)	118.2 (3)
C(43)-C(42)-C(41)	119.8 (3)	C(47)-C(42)-C(41)	122.0 (3)
C(42)-C(43)-C(44)	120.8 (4)	C(42)-C(43)-H(43)	119.6
C(44)-C(43)-H(43)	119.6	C(45)-C(44)-C(43)	120.1 (4)
C(45)-C(44)-H(44)	119.3 (4)	C(43)-C(44)-H(44)	119.9
C(46)-C(45)-H(45)	120.4	C(44)-C(45)-H(45)	120.4
C(45)-C(46)-H(46)	119.4	C(45)-C(46)-C(47)	121.3 (4)
C(46)-C(47)-C(42)	120.3 (4)	C(47)-C(46)-H(46)	119.4
C(42)-C(47)-H(47)	119.8 (2)	C(46)-C(47)-H(47)	119.8 (2)
O(3)-S(1)-O(4)	108.5 (2)	O(2)-S(1)-O(4)	106.3 (3)
O(3)-S(1)-C(48)#5	112.0 (3)	O(2)-S(1)-C(48)#5	109.4 (3)
O(4)-S(1)-C(48)#5	109.7 (3)	O(3)-S(1)-S(1)#5	112.0 (3)
O(2)-S(1)-S(1)#5	109.4 (3)	O(4)-S(1)-S(1)#5	109.7 (3)
C(48)#5-S(1)-S(1)#5	0.0 (2)		

Estimated standard deviations are given in the parenthesis.

Symmetry operators :
1: x, y, z
2: -x+1/2, -y+1/2, z+1/2
3: x+1/2, -y+1/2, -z
4: -x, y, -z+1/2
5: -x, -y, -z
6: x-1/2, y-1/2, -z-1/2
7: -x-1/2, y-1/2, z
8: x, -y, z-1/2

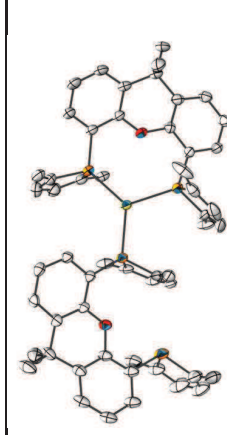


Figure II.4. Structure du complexe II-18-OTf.
Les groupes phényles des unités phosphores ont été omis pour raison de clarté et seuls les carbonés ipso sont représentés.

Compound	gm628
Molecular formula	C ₉₄ H ₇₂ AuO ₂₄ P ₄ CF ₃ O ₃ S ₂ · 2CH ₂ Cl ₂
Molecular weight	1873.28
Crystal habit	Yellow Plate
Crystal dimensions(mm)	0.24x0.20x0.06
Crystal system	monoclinic
Space group	P2 ₁ /c
a(Å)	18.430(1)
b(Å)	18.044(1)
c(Å)	31.243(1)
α(°)	90.00
β(°)	124.869(1)
γ(°)	90.00
V(Å ³)	8524.5(7)
Z	4
d(g·cm ⁻³)	1.460
F(000)	3792
μ(cm ⁻¹)	2.011
Absorption corrections	multi-scan; 0.6439 min, 0.8888 max
Diffractometer	KappaCCD
X-ray source	MoKα
λ(Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(1)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	30.03
HKL ranges	-25 25; -22 25; +43 36
Reflections measured	67381
Unique data	24828
Rint	0.0506
Reflections used	17280
Criterion	I > 2σ(I)
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	constr
Parameters refined	986
Reflections / parameter	17
wR2	0.1370
R1	0.0443
Weights a, b	0.0887; 0.0000
Gof	0.929
difference peak / hole (e Å ⁻³)	1.364(0.138) / -1.301(0.138)

Table 3. Bond lengths (Å) and angles (deg) for gme28

Au(1)-P(1)	2.372(1)	Au(1)-P(3)	2.375(1)
Au(1)-P(2)	2.423(1)	P(1)-C(22)	1.814(4)
P(1)-C(25)	1.825(4)	P(1)-C(2)	1.839(4)
P(2)-C(41)	1.811(4)	P(2)-C(38)	1.822(4)
P(3)-C(72)	1.827(3)	P(3)-C(69)	1.805(4)
P(4)-C(88)	1.807(4)	P(4)-C(85)	1.811(4)
P(4)-C(159)	1.822(5)	O(1)-C(13)	1.827(5)
O(1)-C(11)	1.838(4)	O(1)-C(2)	1.379(4)
O(1)-C(60)	1.391(4)	O(2)-C(48)	1.386(4)
C(1)-C(2)	1.382(4)	C(1)-C(1)	1.385(5)
C(1)-C(4)	1.388(6)	C(4)-C(5)	1.396(6)
C(1)-C(16)	1.395(5)	C(6)-C(7)	1.533(5)
C(7)-C(14)	1.526(5)	C(7)-C(8)	1.530(5)
C(7)-C(15)	1.534(6)	C(8)-C(13)	1.373(5)
C(8)-C(9)	1.404(5)	C(9)-C(10)	1.378(5)
C(10)-C(11)	1.380(5)	C(11)-C(12)	1.396(5)
C(12)-C(13)	1.404(4)	C(16)-C(21)	1.367(7)
C(16)-C(17)	1.389(8)	C(17)-C(18)	1.333(1)
C(18)-C(19)	1.361(1)	C(19)-C(20)	1.403(8)
C(20)-C(21)	1.395(7)	C(21)-C(22)	1.472(6)
C(22)-C(23)	1.347(6)	C(23)-C(24)	1.466(7)
C(24)-C(25)	1.361(6)	C(25)-C(26)	1.446(6)
C(26)-C(27)	1.379(6)	C(27)-C(28)	1.408(6)
C(28)-C(29)	1.373(6)	C(29)-C(30)	1.396(7)
C(29)-C(30)	1.372(7)	C(30)-C(31)	1.396(7)
C(31)-C(32)	1.412(8)	C(32)-C(33)	1.413(1)
C(33)-C(34)	1.461(1)	C(34)-C(35)	1.433(2)
C(35)-C(36)	1.361(1)	C(36)-C(37)	1.428(8)
C(37)-C(38)	1.436(7)	C(38)-C(39)	1.324(7)
C(39)-C(40)	1.437(8)	C(40)-C(41)	1.348(6)
C(41)-C(42)	1.464(7)	C(42)-C(47)	1.391(7)
C(42)-C(43)	1.417(6)	C(43)-C(44)	1.443(1)
C(44)-C(45)	1.461(1)	C(45)-C(46)	1.331(1)
C(46)-C(47)	1.430(7)	C(48)-C(53)	1.395(5)
C(48)-C(49)	1.412(5)	C(49)-C(50)	1.397(5)
C(50)-C(51)	1.380(5)	C(51)-C(52)	1.378(5)
C(52)-C(53)	1.383(6)	C(53)-C(54)	1.378(5)
C(54)-C(55)	1.513(3)	C(55)-C(56)	1.526(6)
C(55)-C(56)	1.537(6)	C(56)-C(57)	1.389(5)
C(57)-C(58)	1.400(5)	C(58)-C(59)	1.397(5)
C(59)-C(60)	1.386(6)	C(60)-C(61)	1.397(5)
C(61)-C(62)	1.394(5)	C(63)-C(68)	1.404(7)
C(63)-C(64)	1.414(6)	C(64)-C(65)	1.361(1)
C(65)-C(66)	1.401(1)	C(66)-C(67)	1.390(7)
C(67)-C(68)	1.409(6)	C(68)-C(69)	1.460(6)
C(69)-C(70)	1.356(6)	C(70)-C(71)	1.454(6)
C(71)-C(72)	1.344(5)	C(72)-C(73)	1.473(6)
C(73)-C(78)	1.377(6)	C(73)-C(74)	1.408(6)
C(74)-C(75)	1.417(8)	C(75)-C(76)	1.367(8)
C(76)-C(77)	1.408(7)	C(77)-C(78)	1.384(6)
C(78)-C(81)	1.382(7)	C(78)-C(82)	1.391(7)
C(81)-C(83)	1.346(8)	C(83)-C(84)	1.401(6)
C(84)-C(85)	1.445(7)	C(85)-C(86)	1.335(6)
C(86)-C(87)	1.440(8)	C(87)-C(88)	1.358(7)
C(88)-C(89)	1.447(8)	C(89)-C(94)	1.352(8)
C(89)-C(90)	1.385(8)	C(90)-C(91)	1.311(1)
C(91)-C(92)	1.371(1)	C(92)-C(93)	1.411(1)
C(93)-C(94)	1.388(8)	S(1)-O(4)	1.310(7)
S(1)-O(5)#1	1.374(6)	S(1)-O(3)	1.701(1)
S(1)-C(95)#1	1.891(1)	O(5)-S(1)#1	1.374(6)
F(1)-C(95)#2	1.332(2)	F(2)-C(95)	1.261(6)
F(3)-C(95)	1.443(3)	C(95)-F(1)#2	1.333(2)
C(95)-S(1)#1	1.891(1)		

P(1)-Au(1)-P(3)	125.75(3)	P(1)-Au(1)-P(2)	120.58(3)
P(3)-Au(1)-P(2)	112.75(3)	C(22)-P(1)-C(25)	93.3(2)
C(22)-P(1)-C(2)	106.8(2)	C(25)-P(1)-C(2)	102.6(2)
C(25)-P(1)-Au(1)	116.5(1)	C(41)-P(2)-Au(1)	105.4(1)
C(2)-P(1)-Au(1)	126.0(1)	C(41)-P(2)-C(38)	92.7(2)
C(41)-P(2)-C(12)	105.1(2)	C(38)-P(2)-C(12)	107.1(2)
C(12)-P(2)-Au(1)	112.7(1)	C(49)-P(3)-C(72)	116.0(1)
C(49)-P(3)-C(69)	110.5(2)	C(72)-P(3)-C(69)	111.7(2)
C(49)-P(3)-Au(1)	119.0(1)	C(72)-P(3)-Au(1)	93.4(2)
C(69)-P(3)-Au(1)	109.0(1)	C(88)-P(4)-C(85)	91.8(2)
C(88)-P(4)-C(159)	102.6(2)	C(85)-P(4)-C(159)	105.8(2)
C(85)-P(4)-C(1)	117.0(3)	C(1)-C(1)-O(1)	117.0(3)
C(2)-C(1)-C(6)	124.0(3)	C(2)-C(1)-O(1)	117.0(3)
C(6)-C(1)-C(6)	118.9(3)	C(1)-C(2)-P(1)	118.0(3)
C(3)-C(2)-P(1)	120.0(3)	C(1)-C(2)-P(1)	121.3(3)
C(2)-C(3)-C(4)	118.9(4)	C(5)-C(4)-C(3)	122.4(4)
C(4)-C(5)-C(6)	119.8(4)	C(1)-C(6)-C(5)	116.7(3)

C(11)-C(6)-C(7)	118.3(3)	C(5)-C(6)-C(7)	125.0(3)
C(14)-C(7)-C(15)	112.7(4)	C(14)-C(7)-C(6)	109.6(3)
C(8)-C(7)-C(15)	108.0(3)	C(14)-C(7)-C(6)	112.3(3)
C(8)-C(7)-C(6)	106.4(3)	C(15)-C(7)-C(6)	107.6(4)
C(13)-C(8)-C(9)	116.4(3)	C(13)-C(8)-C(7)	117.8(3)
C(9)-C(8)-C(7)	125.6(3)	C(10)-C(9)-C(8)	121.1(3)
C(9)-C(10)-C(11)	120.8(4)	C(10)-C(9)-C(12)	120.3(3)
C(11)-C(12)-P(2)	116.9(3)	C(11)-C(12)-P(2)	123.2(2)
C(8)-C(13)-O(1)	0(1)-C(13)-C(12)	C(8)-C(13)-O(1)	115.7(3)
C(18)-C(17)-C(16)	120.6(6)	C(18)-C(17)-C(16)	122.3(7)
C(17)-C(18)-C(19)	118.1(1)	C(17)-C(18)-C(20)	122.4(7)
C(19)-C(18)-C(16)	118.1(1)	C(19)-C(18)-C(20)	119.9(4)
C(20)-C(21)-C(22)	121.6(4)	C(20)-C(21)-C(22)	119.9(4)
C(23)-C(22)-P(1)	128.5(4)	C(23)-C(22)-P(1)	107.7(4)
C(21)-C(22)-P(1)	128.8(3)	C(22)-C(23)-C(24)	116.0(4)
C(25)-C(24)-C(23)	115.7(4)	C(24)-C(25)-C(26)	128.9(4)
C(24)-C(25)-P(1)	107.0(4)	C(26)-C(25)-P(1)	124.1(4)
C(31)-C(26)-C(25)	116.4(4)	C(31)-C(26)-C(25)	121.3(4)
C(27)-C(26)-C(25)	122.3(4)	C(28)-C(27)-C(26)	120.8(5)
C(29)-C(28)-C(27)	121.9(5)	C(28)-C(29)-C(30)	119.1(5)
C(29)-C(30)-C(31)	119.8(5)	C(26)-C(31)-C(30)	122.0(4)
C(33)-C(32)-C(37)	122.0(7)	C(32)-C(33)-C(34)	115(1)
C(35)-C(34)-C(33)	120.1(1)	C(36)-C(35)-C(34)	120.4(6)
C(35)-C(36)-C(37)	120.1(1)	C(32)-C(37)-C(36)	120.4(6)
C(32)-C(37)-C(38)	121.3(4)	C(36)-C(37)-C(38)	107.9(6)
C(37)-C(38)-P(2)	125.6(4)	C(38)-C(39)-C(40)	116.6(4)
C(41)-C(40)-C(41)	116.4(4)	C(40)-C(41)-C(42)	128.4(4)
C(40)-C(41)-P(2)	106.7(4)	C(42)-C(41)-P(2)	124.6(3)
C(47)-C(42)-C(41)	117.9(5)	C(47)-C(42)-C(41)	121.4(4)
C(43)-C(42)-C(41)	120.7(6)	C(42)-C(43)-C(44)	117.4(7)
C(43)-C(44)-C(45)	122.8(6)	C(46)-C(45)-C(44)	116.4(8)
C(45)-C(46)-C(47)	122.5(8)	C(42)-C(47)-C(46)	122.7(5)
O(2)-C(48)-C(53)	121.5(3)	O(2)-C(48)-C(49)	116.9(3)
C(53)-C(48)-C(49)	121.6(3)	C(50)-C(49)-C(48)	118.3(3)
C(50)-C(49)-P(3)	116.8(3)	C(48)-C(49)-P(3)	124.7(3)
C(51)-C(50)-C(49)	120.7(3)	C(52)-C(51)-C(50)	119.9(3)
C(51)-C(52)-C(53)	122.0(4)	C(48)-C(53)-C(52)	117.6(3)
C(53)-C(54)-C(55)	109.4(3)	C(52)-C(54)-C(55)	110.8(3)
C(55)-C(54)-C(51)	111.8(4)	C(53)-C(54)-C(62)	108.0(3)
C(55)-C(55)-C(62)	107.3(3)	C(61)-C(54)-C(62)	110.5(4)
C(56)-C(55)-C(54)	117.5(4)	C(56)-C(55)-C(54)	122.1(4)
C(60)-C(55)-C(54)	120.3(3)	C(57)-C(56)-C(55)	121.9(4)
C(58)-C(57)-C(56)	119.2(4)	C(57)-C(58)-C(59)	120.8(4)
C(60)-C(59)-C(58)	118.4(4)	C(60)-C(59)-P(4)	122.0(3)
C(58)-C(59)-P(4)	119.6(3)	O(2)-C(60)-C(59)	117.5(3)
O(2)-C(60)-C(55)	122.8(3)	C(59)-C(60)-C(55)	121.7(3)
C(68)-C(63)-C(64)	122.6(5)	C(65)-C(64)-C(63)	118.3(7)
C(64)-C(65)-C(66)	120.5(5)	C(67)-C(66)-C(65)	121.8(5)
C(66)-C(67)-C(68)	119.3(6)	C(63)-C(68)-C(67)	117.4(4)
C(63)-C(68)-C(69)	122.0(4)	C(67)-C(68)-C(69)	120.5(5)
C(68)-C(69)-P(3)	125.5(3)	C(69)-C(70)-C(71)	116.0(4)
C(72)-C(71)-C(70)	115.8(3)	C(71)-C(72)-C(73)	128.9(4)
C(71)-C(72)-P(3)	107.1(3)	C(73)-C(72)-P(3)	123.3(3)
C(78)-C(73)-C(74)	118.3(4)	C(78)-C(73)-C(72)	122.8(3)
C(74)-C(73)-C(72)	122.0(5)	C(73)-C(74)-C(75)	118.7(5)
C(76)-C(75)-C(74)	122.0(5)	C(75)-C(76)-C(77)	118.9(5)
C(78)-C(77)-C(76)	119.1(5)	C(73)-C(78)-C(77)	122.9(4)
C(80)-C(79)-C(84)	121.6(4)	C(79)-C(80)-C(81)	119.6(6)
C(80)-C(79)-C(82)	118.9(6)	C(83)-C(82)-C(81)	121.5(5)
C(82)-C(83)-C(84)	121.6(5)	C(83)-C(84)-C(79)	116.8(5)
C(86)-C(85)-C(84)	126.5(5)	C(86)-C(85)-P(4)	108.5(4)
C(84)-C(85)-P(4)	124.7(5)	C(85)-C(86)-C(87)	117.2(5)
C(87)-C(88)-P(4)	106.7(4)	C(87)-C(88)-C(89)	125.4(5)
C(94)-C(89)-C(90)	117.6(6)	C(94)-C(89)-C(88)	121.5(5)
C(90)-C(89)-C(88)	120.9(6)	C(91)-C(90)-C(89)	123(1)
C(90)-C(91)-C(92)	119.6(8)	C(91)-C(92)-C(93)	120.9(8)
C(94)-C(93)-C(92)	115.9(8)	C(89)-C(94)-C(93)	122.9(6)
O(4)-S(1)-O(5)#1	114.3(7)	O(4)-S(1)-O(3)	111.6(6)
O(5)#1-S(1)-O(3)	115.3(7)	O(4)-S(1)-C(95)#1	107.5(6)
O(5)#1-S(1)-C(95)#1	107.1(2)	O(3)-S(1)-C(95)#1	100(1)
F(2)-C(95)-F(1)#2	111.7(2)	F(2)-C(95)-F(3)	118(2)
F(1)#2-C(95)-F(3)	110.2(1)	F(2)-C(95)-S(1)#1	107(1)
F(1)#2-C(95)-S(1)#1	110.2(1)	F(3)-C(95)-S(1)#1	100(1)

Estimated standard deviations are given in the parenthesis.

Symmetry operators ::

1: x, y, z

4: x, -y+1/2, z-1/2

2: -x, y+1/2, -z+1/2

3: -x, -y, -z

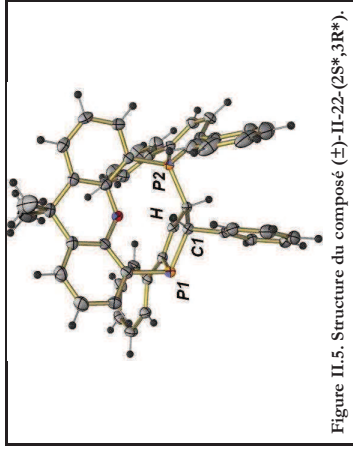


Figure II.5. Structure du composé (±)-II-22 (2S*,3R*).

Compound	C ₄₇ H ₁₇ OP ₂ ,2(CH ₂ Cl) ₂ .BF ₄
Molecular formula	935.36
Molecular weight	Yellow Block
Crystal habit	0.24x0.18x0.18
Crystal dimensions(mm)	monoclinic
Crystal system	P2 ₁ /c
Space group	14.311(1)
a(Å)	18.352(1)
b(Å)	21.109(1)
c(Å)	90.00
α(°)	125.610(3)
β(°)	90.00
γ(°)	4507.2(5)
V(Å ³)	4
Z	1.378
d(g·cm ⁻³)	1924
F(000)	0.387
μ(cm ⁻¹)	multi-scan ; 0.9128 mm, 0.9335 max
Absorption corrections	KappaCCD
Diffractionmeter	MoKα
X-ray source	0.71069
λ(Å)	graphite
Monochromator	150.0(1)
T (K)	phi and omega scans
Scan mode	27.47
Maximum θ	-18 14 ; -21 23 ; -22 27
HKL ranges	40423
Reflections measured	10298
Unique data	0.0410
Rint	6955
Reflections used	I > 2σ(I)
Criterion	Fsqd
Refinement type	Hydrogen atoms
Hydrogen atoms	mixed
Parameters refined	555
Reflections / parameter	12
wR2	0.1706
R1	0.0580
Weights a, b	0.0830 ; 2.4901
Gof	1.066
difference peak / hole (e Å ⁻³)	1.274(0.066) / -1.253(0.066)

Table 3 . Bond lengths (Å) and angles (deg) for ae65

P(1)-C(2)	1.832(2)	P(1)-C(22)	1.832(3)
P(1)-C(25)	1.900(3)	P(2)-C(12)	1.792(2)
P(2)-C(41)	1.800(3)	P(2)-C(38)	1.807(3)
P(2)-C(24)	1.850(3)	O(1)-C(13)	1.374(3)
O(1)-C(1)	1.390(3)	O(1)-C(6)	1.384(3)
C(1)-C(2)	1.395(4)	C(2)-C(3)	1.395(4)
C(3)-C(4)	1.391(4)	C(3)-H(3)	0.9500
C(4)-C(5)	1.377(4)	C(4)-H(4)	0.9500
C(5)-C(6)	1.399(4)	C(5)-H(5)	0.9500
C(6)-C(7)	1.538(4)	C(7)-C(18)	1.521(4)
C(7)-C(13)	1.538(5)	C(7)-C(8)	1.521(5)
C(8)-C(9)	1.392(3)	C(8)-H(8)	1.393(4)
C(9)-C(10)	1.386(4)	C(9)-H(9)	0.9500
C(10)-C(11)	1.383(4)	C(10)-H(10)	0.9500
C(11)-C(12)	1.399(4)	C(11)-H(11)	0.9500
C(12)-C(13)	1.391(3)	C(14)-H(14A)	0.9800
C(14)-H(14B)	0.9800	C(14)-H(14C)	0.9800
C(15)-H(15A)	0.9800	C(15)-H(15B)	0.9800
C(15)-H(15C)	0.9800	C(16)-C(17)	1.383(4)
C(16)-C(21)	1.395(4)	C(16)-H(16)	0.9500
C(17)-C(18)	1.378(4)	C(17)-H(17)	0.9500
C(18)-C(19)	1.389(4)	C(18)-H(18)	0.9500
C(19)-C(20)	1.387(4)	C(19)-H(19)	0.9500
C(20)-C(21)	1.400(4)	C(20)-H(20)	0.9500
C(21)-C(22)	1.400(4)	C(21)-C(23)	1.390(4)
C(23)-C(24)	1.498(3)	C(23)-H(23)	0.9500
C(24)-C(25)	1.559(3)	C(24)-H(24)	0.95(3)
C(25)-C(26)	1.519(3)	C(25)-H(25)	1.0000
C(26)-C(31)	1.390(4)	C(26)-C(27)	1.397(4)
C(27)-C(28)	1.384(4)	C(27)-H(27)	0.9500
C(28)-C(29)	1.378(5)	C(28)-H(28)	0.9500
C(29)-C(30)	1.378(5)	C(29)-H(29)	0.9500
C(30)-C(31)	1.392(4)	C(30)-H(30)	0.9500
C(31)-H(31)	0.9500	C(32)-C(33)	1.387(4)
C(32)-C(37)	1.399(4)	C(32)-H(32)	0.9500
C(33)-C(34)	1.388(5)	C(33)-H(33)	0.9500
C(34)-C(35)	1.377(5)	C(34)-H(34)	0.9500
C(35)-C(36)	1.384(4)	C(35)-H(35)	0.9500
C(36)-C(37)	1.393(4)	C(36)-H(36)	0.9500
C(37)-C(38)	1.461(4)	C(38)-C(39)	1.356(4)
C(39)-C(40)	1.454(4)	C(39)-H(39)	0.9500
C(40)-C(41)	1.351(4)	C(40)-H(40)	0.9500
C(41)-C(42)	1.466(4)	C(42)-C(47)	1.391(4)
C(42)-C(43)	1.406(4)	C(43)-C(44)	1.385(5)
C(43)-H(43)	0.9500	C(44)-C(45)	1.377(6)
C(44)-H(44)	0.9500	C(45)-C(46)	1.385(5)
C(45)-H(45)	0.9500	C(46)-C(47)	1.393(4)
C(46)-H(46)	0.9500	C(47)-H(47)	0.9500
Cl(1)-C(48)	1.756(4)	Cl(2)-C(48)	1.731(4)
C(48)-H(48A)	0.9900	C(48)-H(48B)	0.9900
Cl(3)-C(49)	1.733(5)	Cl(4)-C(49)	1.753(6)
C(49)-H(49A)	0.9900	C(49)-H(49B)	0.9900
F(1)-B(1)	1.392(4)	F(2)-H(1)	1.401(4)
F(3)-B(1)	1.391(4)	F(4)-B(1)	1.391(4)
C(2)-P(1)-C(22)	102.8(1)	C(2)-P(1)-C(25)	104.8(1)
C(22)-P(1)-C(25)	91.8(1)	C(12)-P(2)-C(41)	110.7(1)
C(12)-P(2)-C(38)	110.5(1)	C(41)-P(2)-C(38)	95.5(1)
C(12)-P(2)-C(24)	120.8(1)	C(41)-P(2)-C(24)	107.0(1)
C(38)-P(2)-C(24)	109.4(1)	C(13)-O(1)-C(1)	116.9(2)
O(1)-C(1)-O(1)	120.8(2)	C(6)-C(1)-C(2)	124.3(2)
O(1)-C(1)-C(2)	114.9(2)	C(3)-C(2)-C(3)	117.2(2)
C(1)-C(2)-P(1)	123.9(2)	C(3)-C(2)-P(1)	118.9(2)
C(1)-C(2)-C(2)	120.1(3)	C(4)-C(3)-H(3)	113.8(2)
C(5)-C(4)-H(4)	119.7	C(5)-C(4)-C(1)	119.7
C(4)-C(5)-C(6)	121.4(3)	C(4)-C(5)-H(5)	119.7
C(6)-C(5)-H(5)	119.3	C(1)-C(6)-C(5)	116.3(3)
C(1)-C(6)-C(7)	120.7(2)	C(5)-C(6)-C(7)	122.9(2)
C(8)-C(7)-C(6)	109.2(2)	C(8)-C(7)-C(14)	109.5(3)
C(6)-C(7)-C(14)	110.3(3)	C(8)-C(7)-C(15)	108.3(3)
C(6)-C(7)-C(15)	108.1(3)	C(14)-C(7)-C(15)	111.3(4)
C(13)-C(8)-C(9)	116.2(2)	C(13)-C(8)-C(7)	120.0(2)
C(9)-C(8)-C(7)	123.8(2)	C(10)-C(9)-C(8)	122.1(2)
C(10)-C(9)-H(9)	119.0	C(8)-C(9)-H(9)	119.0
C(11)-C(10)-C(9)	120.6(3)	C(11)-C(10)-H(10)	119.7
C(9)-C(10)-H(10)	119.7	C(10)-C(11)-C(12)	119.5(2)
C(10)-C(11)-H(11)	120.3(2)	C(12)-C(11)-H(11)	120.9(2)
C(11)-C(12)-P(2)	118.0(2)	O(1)-C(13)-P(2)	115.1(2)
O(1)-C(13)-H(3)	121.8(2)	C(12)-C(13)-C(8)	123.0(2)
C(7)-C(14)-H(14A)	109.5	C(7)-C(14)-H(14B)	109.5
H(14A)-C(14)-H(14B)	109.5	C(7)-C(14)-H(14C)	109.5
H(14A)-C(14)-H(14C)	109.5	H(14B)-C(14)-H(14C)	109.5

C(7)-C(15)-H(15A)	109.5	C(7)-C(15)-H(15B)	109.5
H(15A)-C(15)-H(15B)	109.5	C(7)-C(15)-H(15C)	109.5
C(17)-C(16)-H(16)	120.9(3)	H(15B)-C(15)-H(15C)	109.5
C(21)-C(16)-H(16)	119.5	C(17)-C(16)-H(16)	119.5
C(18)-C(17)-H(17)	119.7	C(18)-C(17)-C(16)	120.6(3)
C(17)-C(18)-H(18)	119.6(3)	C(16)-C(17)-H(17)	119.7
C(19)-C(18)-H(18)	120.2	C(17)-C(18)-H(18)	120.2
C(20)-C(19)-H(19)	120.0	C(20)-C(19)-C(18)	120.0(3)
C(19)-C(20)-H(20)	120.0	C(19)-C(20)-H(20)	119.6
C(21)-C(20)-H(20)	119.6	C(16)-C(21)-C(20)	118.0(2)
C(21)-C(21)-H(21)	121.2(2)	C(20)-C(21)-H(21)	120.7(2)
C(22)-C(21)-H(21)	121.7(2)	C(20)-C(21)-C(20)	117.7(2)
C(23)-C(22)-H(22)	121.5(2)	C(22)-C(23)-C(24)	117.7(2)
C(24)-C(23)-H(23)	121.2	C(24)-C(23)-H(23)	121.2
C(23)-C(24)-H(24)	114.4(2)	C(23)-C(24)-H(24)	114.4(2)
C(25)-C(24)-H(24)	116.1(2)	C(23)-C(24)-H(24)	112(2)
C(26)-C(25)-H(25)	112.3(2)	P(2)-C(24)-H(24)	95(2)
C(24)-C(25)-H(25)	106.8(2)	C(26)-C(25)-P(1)	110.3(2)
C(31)-C(26)-H(26)	109.1	C(26)-C(25)-H(25)	109.1
C(31)-C(26)-C(25)	121.3(2)	P(1)-C(25)-H(25)	109.1
C(28)-C(27)-H(27)	119.9	C(31)-C(26)-C(25)	121.3(2)
C(29)-C(28)-H(28)	119.7	C(28)-C(27)-C(26)	120.1(3)
C(30)-C(29)-H(29)	120.0(3)	C(26)-C(27)-H(27)	119.9
C(30)-C(29)-C(28)	120.2	C(29)-C(28)-H(28)	119.7
C(31)-C(30)-H(30)	120.2	C(30)-C(29)-H(29)	120.2
C(31)-C(30)-C(31)	120.8(3)	C(29)-C(30)-H(30)	120.2
C(30)-C(31)-H(31)	119.6	C(26)-C(31)-C(30)	120.8(3)
C(33)-C(32)-H(32)	119.5	C(30)-C(31)-H(31)	119.6
C(34)-C(33)-H(33)	120.2	C(33)-C(32)-H(32)	119.5
C(35)-C(34)-H(34)	120.1(3)	C(32)-C(33)-C(34)	119.6(3)
C(34)-C(35)-C(36)	120.0	C(34)-C(35)-H(35)	120.4(3)
C(35)-C(36)-H(36)	119.8	C(35)-C(36)-C(35)	119.8
C(37)-C(36)-H(36)	119.6	C(36)-C(37)-C(32)	118.3(3)
C(36)-C(37)-C(38)	120.3(2)	C(32)-C(37)-C(38)	121.4(2)
C(37)-C(38)-H(38)	120.0(2)	C(38)-C(37)-C(32)	121.4(2)
C(38)-C(39)-H(39)	121.7	C(38)-C(39)-C(40)	115.8(2)
C(41)-C(40)-H(40)	116.9(2)	C(40)-C(39)-H(39)	121.7
C(40)-C(41)-H(41)	121.6	C(41)-C(40)-H(40)	121.6
C(42)-C(41)-P(2)	105.6(2)	C(40)-C(41)-C(42)	127.9(2)
C(47)-C(42)-C(43)	118.9(3)	C(42)-C(41)-P(2)	126.4(2)
C(43)-C(42)-C(41)	119.3(3)	C(47)-C(42)-C(41)	121.8(2)
C(44)-C(43)-H(43)	120.0	C(44)-C(43)-C(42)	120.0(3)
C(45)-C(44)-H(44)	119.6	C(42)-C(43)-H(43)	120.0
C(43)-C(44)-H(44)	120.1	C(45)-C(44)-H(44)	119.6
C(46)-C(45)-H(45)	120.1	C(44)-C(45)-C(46)	119.8(3)
C(47)-C(46)-H(46)	119.9	C(45)-C(46)-H(45)	120.1
C(48)-C(47)-H(47)	112.3(2)	C(46)-C(47)-C(46)	120.4(3)
C(1)-C(48)-H(48A)	109.1	C(47)-C(48)-H(48A)	119.9
C(1)-C(48)-H(48B)	109.1	Cl(2)-C(48)-H(48B)	109.1
Cl(1)-C(48)-H(48B)	111.0(3)	H(48A)-C(48)-H(48B)	107.9
Cl(3)-C(49)-Cl(4)	109.4	Cl(3)-C(49)-H(49A)	109.4
Cl(4)-C(49)-H(49A)	110.4(3)	Cl(3)-C(49)-H(49B)	108.0
F(4)-B(1)-F(3)	109.5(3)	H(49A)-C(49)-H(49B)	109.8(2)
F(3)-B(1)-F(1)	109.0(2)	F(4)-B(1)-F(1)	109.0(2)
F(3)-B(1)-F(2)		F(4)-B(1)-F(2)	109.2(3)

Partie III. Chapitre IV

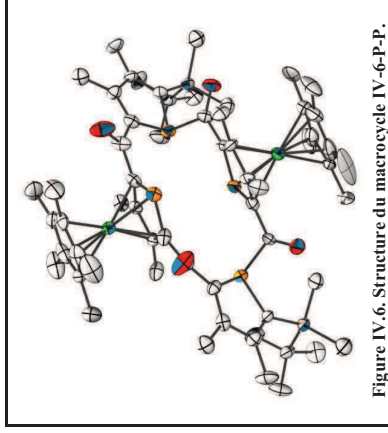


Figure IV.6. Structure du macrocycle IV-6-P-P.

(Deux molécules dans l'unité asymétrique)

Compound	em463
Molecular formula	C ₆₀ H ₁₈ Fe ₂ O ₄ P ₄ Si ₂
Molecular weight	580.52
Crystal habit	Red Plate
Crystal dimensions(mm)	0.18x0.16x0.06
Crystal system	orthorhombic
Space group	Pea2 ₁
a(Å)	23.209(1)
b(Å)	25.099(1)
c(Å)	20.610(1)
α(°)	90.00
β(°)	90.00
γ(°)	90.00
V(Å ³)	12005.8(9)
Z	16
d(g·cm ⁻³)	1.285
F(000)	4928
μ(cm ⁻¹)	0.674
Absorption corrections	multi-scan ; 0.8883 min, 0.9607 max
Diffractometer	KappaCCD
X-ray source	MoKα
λ(Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150(1)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	27.46
HKL ranges	-30 25 ; -32 30 ; -26 19
Reflections measured	90852
Unique data	25709
Rint	0.0408
Reflections used	16505
Criterion	I > 2σ(I)
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	constr
Parameters refined	1331
Reflections / parameter	12
wR2	0.1730
R1	0.0566

Fleck's parameter
Weights a, b
Gof
0.0(4)
0.0974 ; 1.0595
1.036
0.164(0.024) / -0.115(0.024)

Table 3 . Bond lengths (Å) and angles (deg) for em463

Fe(1)-C(41)	2.055(8)	Fe(1)-C(42)	2.07(1)
Fe(1)-C(45)	2.061(8)	Fe(1)-C(43)	2.072(8)
Fe(1)-C(3)	2.066(8)	Fe(1)-C(4)	2.088(8)
Fe(1)-C(2)	2.105(8)	Fe(1)-C(44)	2.11(1)
Fe(1)-C(18)	2.103(8)	Fe(1)-P(1)	2.257(3)
Fe(2)-C(13)	2.059(8)	Fe(2)-C(55)	2.062(8)
Fe(2)-C(53)	2.051(8)	Fe(2)-C(51)	2.063(8)
Fe(2)-C(15)	2.072(7)	Fe(2)-C(12)	2.088(8)
Fe(2)-C(52)	2.092(6)	Fe(2)-P(2)	2.331(3)
P(1)-C(5)	1.784(8)	P(1)-C(2)	1.798(7)
P(2)-C(15)	1.761(7)	P(2)-C(12)	1.777(8)
P(3)-C(10)	1.809(7)	P(3)-C(7)	1.830(8)
P(3)-C(11)	1.888(8)	P(4)-C(17)	1.790(7)
P(4)-C(20)	1.811(8)	P(4)-C(16)	1.89(1)
Si(1)-C(10)	1.872(8)	Si(1)-C(29)	1.879(7)
Si(1)-C(31)	1.89(1)	Si(1)-C(30)	1.899(8)
Si(2)-C(35)	1.887(8)	Si(2)-C(17)	1.90(1)
Si(2)-C(36)	1.866(7)	Si(2)-C(37)	1.90(1)
O(1)-C(1)	1.22(1)	O(1)-C(16)	1.28(1)
O(3)-C(11)	1.22(1)	O(1)-C(20)	1.50(1)
C(1)-C(2)	1.47(1)	C(1)-C(20)	1.50(1)
C(2)-C(3)	1.46(1)	C(3)-C(4)	1.41(1)
C(3)-C(21)	1.51(1)	C(4)-C(5)	1.46(1)
C(4)-C(22)	1.47(1)	C(5)-C(6)	1.51(1)
C(6)-C(7)	1.47(1)	C(7)-C(8)	1.37(1)
C(8)-C(9)	1.45(1)	C(8)-C(23)	1.50(1)
C(9)-C(10)	1.37(1)	C(9)-C(24)	1.50(1)
C(11)-C(12)	1.52(1)	C(12)-C(13)	1.44(1)
C(13)-C(14)	1.44(1)	C(13)-C(25)	1.50(1)
C(14)-C(15)	1.43(1)	C(14)-C(26)	1.50(1)
C(15)-C(16)	1.52(1)	C(17)-C(18)	1.34(1)
C(16)-C(17)	1.36(1)	C(18)-C(28)	1.51(1)
C(18)-C(29)	1.36(1)	C(19)-C(28)	1.51(1)
C(21)-H(21A)	0.9600	C(21)-H(21B)	0.9600
C(21)-H(21C)	0.9600	C(22)-H(22A)	0.9600
C(22)-H(22B)	0.9600	C(22)-H(22C)	0.9600
C(23)-H(23A)	0.9600	C(23)-H(23B)	0.9600
C(23)-H(23C)	0.9600	C(24)-H(24A)	0.9600
C(24)-H(24B)	0.9600	C(24)-H(24C)	0.9600
C(25)-H(25A)	0.9601	C(25)-H(25B)	0.9601
C(25)-H(25C)	0.9600	C(26)-H(26A)	0.9601
C(26)-H(26B)	0.9601	C(26)-H(26C)	0.9601
C(27)-H(27A)	0.9600	C(27)-H(27B)	0.9600
C(27)-H(27C)	0.9600	C(28)-H(28A)	0.9600
C(28)-H(28B)	0.9600	C(28)-H(28C)	0.9600
C(29)-H(29A)	0.9600	C(29)-H(29B)	0.9600
C(29)-H(29C)	0.9600	C(30)-H(30A)	0.9600
C(30)-H(30B)	0.9600	C(30)-H(30C)	0.9600
C(31)-C(33)	1.50(1)	C(31)-C(34)	1.50(1)
C(31)-C(32)	1.54(1)	C(32)-H(32A)	0.9600
C(32)-H(32B)	0.9600	C(32)-H(32C)	0.9600
C(33)-H(33A)	0.9601	C(33)-H(33B)	0.9601
C(33)-H(33C)	0.9601	C(34)-H(34A)	0.9602
C(34)-H(34B)	0.9602	C(34)-H(34C)	0.9602
C(35)-H(35A)	0.9600	C(35)-H(35B)	0.9600
C(35)-H(35C)	0.9600	C(36)-H(36A)	0.9600
C(36)-H(36B)	0.9600	C(36)-H(36C)	0.9600
C(37)-C(38)	1.50(1)	C(37)-C(39)	1.52(1)
C(37)-C(40)	1.52(1)	C(38)-H(38A)	0.9603
C(37)-C(39B)	0.9600	C(38)-H(38B)	0.9600
C(39)-H(39A)	0.9601	C(39)-H(39B)	0.9601
C(39)-H(39C)	0.9601	C(40)-H(40A)	0.9600
C(40)-H(40B)	0.9600	C(40)-H(40C)	0.9600
C(41)-C(45)	1.38(1)	C(41)-C(42)	1.43(2)
C(41)-C(46)	1.52(1)	C(42)-C(43)	1.40(1)
C(42)-C(47)	1.50(1)	C(43)-C(44)	1.46(1)
C(43)-C(48)	1.53(1)	C(44)-C(45)	1.45(1)
C(44)-C(49)	1.43(1)	C(45)-C(50)	1.54(1)
C(46)-H(46A)	0.9600	C(46)-H(46B)	0.9600
C(46)-H(46C)	0.9600	C(47)-H(47A)	0.9600
C(47)-H(47B)	0.9600	C(47)-H(47C)	0.9600
C(48)-H(48A)	0.9600	C(48)-H(48B)	0.9600
C(48)-H(48C)	0.9600	C(49)-H(49A)	0.9600
C(49)-H(49B)	0.9600	C(49)-H(49C)	0.9600
C(50)-H(50A)	0.9600	C(50)-H(50B)	0.9600
C(50)-H(50C)	0.9600	C(51)-C(52)	1.36(1)

C(51)-C(55)	1.42(1)	C(51)-C(56)	1.50(1)
C(52)-C(57)	1.37(1)	C(52)-C(58)	1.53(1)
C(53)-C(54)	1.38(1)	C(53)-C(59)	1.56(1)
C(54)-C(55)	1.43(1)	C(54)-C(60)	1.50(1)
C(55)-C(60)	1.45(1)	C(56)-H(56A)	0.9600
C(56)-H(56B)	0.9600	C(56)-H(56C)	0.9600
C(57)-H(57A)	0.9600	C(57)-H(57B)	0.9600
C(58)-H(58A)	0.9600	C(58)-H(58B)	0.9600
C(59)-H(59A)	0.9600	C(59)-H(59B)	0.9600
C(60)-H(60A)	0.9600	C(60)-H(60B)	0.9600
Fe(3)-C(61)	2.08(7)	Fe(3)-C(62)	2.06(8)
Fe(3)-C(63)	2.079(8)	Fe(3)-C(64)	2.085(7)
Fe(3)-C(65)	2.089(8)	Fe(3)-C(66)	2.115(7)
Fe(3)-P(5)	2.103(7)	Fe(3)-P(5)	2.338(3)
Fe(4)-C(113)	2.05(1)	Fe(4)-C(113)	2.062(8)
Fe(4)-C(73)	2.072(7)	Fe(4)-C(115)	2.078(7)
Fe(4)-C(114)	2.080(8)	Fe(4)-C(114)	2.080(8)
Fe(4)-P(6)	2.257(3)	P(5)-C(62)	1.809(7)
P(5)-C(65)	1.810(7)	P(6)-C(75)	1.792(8)
P(7)-C(70)	1.807(7)	P(7)-C(70)	1.814(8)
P(8)-C(71)	1.822(8)	P(8)-C(71)	1.822(8)
P(8)-C(81)	1.86(1)	Si(3)-C(89)	1.85(1)
Si(3)-C(89)	1.847(8)	Si(3)-C(91)	1.90(1)
Si(3)-C(91)	1.879(7)	Si(4)-C(96)	1.85(1)
Si(4)-C(96)	1.851(8)	Si(4)-C(97)	1.92(1)
Si(4)-C(97)	1.856(8)	O(6)-C(66)	1.205(8)
O(6)-C(66)	1.196(8)	O(8)-C(76)	1.263(8)
O(8)-C(76)	1.223(8)	C(62)-C(63)	1.43(1)
C(63)-C(81)	1.41(1)	C(63)-C(81)	1.51(1)
C(64)-C(82)	1.45(1)	C(64)-C(82)	1.50(1)
C(67)-C(68)	1.44(1)	C(67)-C(68)	1.36(1)
C(68)-C(83)	1.49(1)	C(68)-C(83)	1.52(1)
C(69)-C(84)	1.36(1)	C(69)-C(84)	1.51(1)
C(71)-C(72)	1.45(1)	C(71)-C(72)	1.41(1)
C(73)-C(85)	1.51(1)	C(73)-C(74)	1.42(1)
C(74)-C(75)	1.54(1)	C(75)-C(76)	1.46(1)
C(77)-C(78)	1.37(1)	C(77)-C(78)	1.37(1)
C(78)-C(87)	1.47(1)	C(79)-C(88)	1.515(8)
C(79)-C(88)	1.38(1)	C(81)-H(81A)	0.9601
C(81)-H(81B)	0.9601	C(82)-H(82A)	0.9601
C(82)-H(82B)	0.9601	C(82)-H(82C)	0.9601
C(83)-H(83A)	0.9600	C(83)-H(83B)	0.9600
C(84)-H(84A)	0.9600	C(84)-H(84C)	0.9600
C(85)-H(85A)	0.9600	C(85)-H(85B)	0.9600
C(86)-H(86A)	0.9600	C(86)-H(86B)	0.9600
C(87)-H(87A)	0.9600	C(87)-H(87B)	0.9600
C(88)-H(88A)	0.9600	C(88)-H(88C)	0.9600
C(88)-H(88B)	0.9600	C(89)-H(89B)	0.9600
C(89)-H(89C)	0.9600	C(90)-H(90A)	0.9600
C(90)-H(90C)	0.9600	C(91)-C(94)	1.56(1)
C(91)-C(94)	1.52(1)	C(92)-H(92A)	0.9601
C(92)-H(92C)	0.9601	C(92)-H(92B)	0.9600
C(93)-H(93A)	0.9600	C(93)-H(93B)	0.9600
C(94)-H(94A)	0.9600	C(94)-H(94B)	0.9602
C(94)-H(94C)	0.9600	C(95)-H(95A)	0.9600
C(95)-H(95B)	0.9600	C(96)-H(96A)	0.9600
C(96)-H(96B)	0.9600	C(97)-C(98)	1.55(1)
C(97)-C(98)	1.53(1)	C(98)-H(98A)	0.9603
C(98)-H(98B)	0.9603	C(98)-H(98C)	0.9603
C(99)-H(99A)	0.9601	C(99)-H(99B)	0.9601
C(100)-H(10A)	0.9600	C(100)-H(10C)	0.9600
C(101)-C(102)	1.46(1)	C(101)-C(102)	1.46(1)
C(102)-C(103)	1.41(1)	C(102)-C(103)	1.41(1)
C(103)-C(104)	1.49(1)	C(103)-C(104)	1.40(1)
C(104)-C(105)	1.55(1)	C(104)-C(105)	1.502(7)
C(105)-H(105A)	0.9600	C(105)-H(105B)	0.9600
C(106)-H(106A)	0.9600	C(106)-H(106B)	0.9600
C(107)-H(107A)	0.9601	C(107)-H(107B)	0.9601
C(108)-H(108A)	0.9600	C(108)-H(108C)	0.9600
C(108)-H(108B)	0.9600	C(109)-H(109A)	0.9600
C(109)-H(109B)	0.9600	C(109)-H(109C)	0.9600

H (85A) -C (85) -H (85C)	109.5	H (85B) -C (85) -H (85C)	109.5
C (74) -C (86) -H (86A)	109.5	C (74) -C (86) -H (86B)	109.5
H (86A) -C (86) -H (86B)	109.5	C (74) -C (86) -H (86C)	109.8
H (86A) -C (86) -H (86C)	109.5	H (86B) -C (86) -H (86C)	109.1
C (78) -C (87) -H (87A)	109.6	C (78) -C (87) -H (87B)	109.7
H (87A) -C (87) -H (87B)	109.5	C (78) -C (87) -H (87C)	109.5
H (87A) -C (87) -H (87C)	109.7	H (87B) -C (87) -H (87C)	109.3
C (79) -C (88) -H (88A)	109.5	C (79) -C (88) -H (88B)	109.4
H (88A) -C (88) -H (88B)	109.5	C (79) -C (88) -H (88C)	109.5
H (88A) -C (88) -H (88C)	109.5	H (88B) -C (88) -H (88C)	109.4
Si (3) -C (89) -H (89A)	109.5	Si (3) -C (89) -H (89B)	109.4
H (89A) -C (89) -H (89B)	109.5	Si (3) -C (89) -H (89C)	109.6
H (89A) -C (89) -H (89C)	109.5	H (89B) -C (89) -H (89C)	109.2
Si (3) -C (90) -H (90A)	109.4	Si (3) -C (90) -H (90B)	109.3
H (90A) -C (90) -H (90B)	109.5	Si (3) -C (90) -H (90C)	109.4
H (90A) -C (90) -H (90C)	109.5	H (90B) -C (90) -H (90C)	109.5
C (93) -C (91) -C (92)	110.6 (8)	C (93) -C (91) -C (92)	108.3 (7)
C (94) -C (91) -C (92)	110.5 (7)	C (93) -C (91) -Si (3)	110.9 (6)
C (94) -C (91) -Si (3)	110.8 (5)	C (92) -C (91) -Si (3)	107.6 (6)
C (91) -C (92) -H (92A)	109.8	C (91) -C (92) -H (92B)	109.4
H (92A) -C (92) -H (92B)	109.5	C (91) -C (92) -H (92C)	109.3
H (92A) -C (92) -H (92C)	109.5	H (92B) -C (92) -H (92C)	109.5
C (91) -C (93) -H (93A)	109.5	C (91) -C (93) -H (93B)	109.3
H (93A) -C (93) -H (93B)	109.5	C (91) -C (93) -H (93C)	109.6
H (93A) -C (93) -H (93C)	109.5	H (93B) -C (93) -H (93C)	109.5
C (94) -C (94) -H (94A)	109.5	C (91) -C (94) -H (94B)	109.3
H (94A) -C (94) -H (94B)	109.4	C (91) -C (94) -H (94C)	109.3
H (94A) -C (94) -H (94C)	109.5	H (94B) -C (94) -H (94C)	109.4
Si (4) -C (95) -H (95A)	109.4	Si (4) -C (95) -H (95B)	109.6
H (95A) -C (95) -H (95B)	109.5	Si (4) -C (95) -H (95C)	109.5
H (95A) -C (95) -H (95C)	109.5	H (95B) -C (95) -H (95C)	109.5
Si (4) -C (96) -H (96A)	109.5	Si (4) -C (96) -H (96B)	109.4
H (96A) -C (96) -H (96B)	109.5	Si (4) -C (96) -H (96C)	109.5
H (96A) -C (96) -H (96C)	109.5	H (96B) -C (96) -H (96C)	109.5
C (100) -C (97) -C (98)	111.4 (8)	C (100) -C (97) -H (98C)	107.1 (7)
C (98) -C (97) -C (99)	109.8 (7)	C (100) -C (97) -Si (4)	110.2 (6)
C (98) -C (97) -Si (4)	110.2 (6)	C (99) -C (97) -Si (4)	108.0 (6)
C (97) -C (98) -H (98A)	109.4	C (97) -C (98) -H (98B)	109.2
H (98A) -C (98) -H (98B)	109.4	H (97) -C (98) -H (98C)	109.9
C (97) -C (98) -H (98C)	109.2	H (98B) -C (98) -H (98C)	109.4
C (97) -C (99) -H (99A)	109.5	C (97) -C (99) -H (99B)	109.3
H (99A) -C (99) -H (99B)	109.5	C (97) -C (99) -H (99C)	109.3
H (99A) -C (99) -H (99C)	109.5	H (99B) -C (99) -H (99C)	109.3
C (97) -C (100) -H (10A)	109.6	C (97) -C (100) -H (10B)	109.3
H (10A) -C (100) -H (10B)	109.5	C (97) -C (100) -H (10C)	109.5
H (10A) -C (100) -H (10C)	109.5	H (10B) -C (100) -H (10C)	109.5
C (105) -C (101) -C (102)	120.0 (6)	C (105) -C (101) -C (106)	130.0 (7)
C (102) -C (101) -C (106)	120.8 (6)	C (105) -C (101) -Fe (3)	71.9 (5)
C (102) -C (101) -Fe (3)	69.1 (3)	C (106) -C (101) -Fe (3)	128.7 (5)
C (101) -C (102) -C (103)	104.9 (6)	C (101) -C (102) -C (107)	130.4 (8)
C (103) -C (102) -C (107)	124.6 (8)	C (101) -C (102) -Fe (3)	70.0 (3)
C (103) -C (102) -Fe (3)	68.1 (5)	C (107) -C (102) -Fe (3)	129.8 (5)
C (104) -C (103) -C (102)	107.8 (6)	C (104) -C (103) -C (106)	723 (1)
C (104) -C (103) -C (106)	108.4 (9)	C (103) -C (106) -Fe (3)	72.3 (1)
C (102) -C (103) -Fe (3)	70.4 (9)	C (108) -C (103) -Fe (3)	125.2 (6)
C (103) -C (104) -C (103)	108.7 (7)	C (105) -C (104) -C (109)	123.9 (7)
C (103) -C (104) -C (109)	127.3 (7)	C (105) -C (104) -Fe (3)	71.8 (5)
C (103) -C (104) -Fe (3)	68.8 (3)	C (109) -C (104) -Fe (3)	128.5 (6)
C (101) -C (105) -C (104)	109.5 (6)	C (101) -C (105) -C (110)	122.1 (7)
C (104) -C (105) -C (110)	128.0 (7)	C (101) -C (105) -Fe (3)	70.0 (4)
C (104) -C (105) -Fe (3)	69.2 (4)	C (101) -C (106) -H (10B)	132.0 (4)
C (101) -C (106) -H (10D)	109.7	C (101) -C (106) -H (10E)	109.3
H (10D) -C (106) -H (10E)	109.5	C (101) -C (106) -H (10F)	109.4
H (10D) -C (106) -H (10F)	109.5	H (10E) -C (106) -H (10F)	109.5
C (102) -C (107) -H (10G)	109.3	C (102) -C (107) -H (10H)	109.4
H (10G) -C (107) -H (10H)	109.5	C (102) -C (107) -H (10I)	109.8
H (10G) -C (107) -H (10I)	109.5	C (10H) -C (107) -H (10I)	109.5
H (10I) -C (108) -H (10I)	109.3	C (103) -C (108) -H (10K)	109.4
H (10I) -C (108) -H (10K)	109.5	C (103) -C (108) -H (10L)	109.3
H (10J) -C (108) -H (10L)	109.5	H (10K) -C (108) -H (10L)	109.5
C (104) -C (109) -H (10M)	109.7	C (104) -C (109) -H (10N)	109.4
H (10M) -C (109) -H (10N)	109.5	C (104) -C (109) -H (10O)	109.3
H (10M) -C (109) -H (10O)	109.5	H (10N) -C (109) -H (10O)	109.5
C (105) -C (110) -H (11A)	109.4	C (105) -C (110) -H (11B)	109.5
H (11A) -C (110) -H (11B)	109.5	C (105) -C (110) -H (11C)	109.5
C (112) -C (111) -C (115)	106.6 (8)	H (11B) -C (110) -H (11C)	109.5
C (115) -C (111) -C (116)	127.2 (8)	C (112) -C (111) -C (116)	126 (1)
C (115) -C (111) -Fe (4)	70.3 (5)	C (116) -C (111) -Fe (4)	69.1 (6)
C (111) -C (112) -C (113)	109 (1)	C (111) -C (112) -C (117)	128.7 (6)
C (113) -C (112) -C (117)	724.9 (6)	C (111) -C (112) -Fe (4)	110 (6)
C (114) -C (113) -C (117)	105.7 (8)	C (114) -C (113) -C (118)	128.9 (8)
C (114) -C (113) -C (118)	125 (1)	C (114) -C (113) -Fe (4)	70.5 (5)
C (112) -C (113) -C (118)	68.9 (6)	C (118) -C (113) -Fe (4)	129.0 (5)
C (115) -C (114) -C (113)	109.0 (6)	C (115) -C (114) -C (119)	125.9 (7)
C (113) -C (114) -C (119)	125.1 (8)	C (115) -C (114) -Fe (4)	70.8 (3)

C (113) -C (114) -Fe (4)	69.2 (4)	C (119) -C (114) -Fe (4)	127.2 (6)
C (114) -C (115) -C (120)	110.0 (6)	C (114) -C (115) -C (120)	126.0 (6)
C (114) -C (115) -Fe (4)	124.0 (7)	C (114) -C (115) -Fe (4)	71.0 (3)
C (111) -C (115) -Fe (4)	69.8 (4)	C (120) -C (115) -Fe (4)	127.2 (6)
C (111) -C (116) -H (11D)	109.4	C (111) -C (116) -H (11E)	109.5
H (11D) -C (116) -H (11E)	109.5	C (111) -C (116) -H (11F)	109.5
H (11E) -C (116) -H (11F)	109.5	H (11E) -C (116) -H (11F)	109.5
C (112) -C (117) -H (11H)	109.6	C (112) -C (117) -H (11H)	109.4
H (11H) -C (117) -H (11H)	109.5	C (112) -C (117) -H (11I)	109.4
C (113) -C (118) -H (11K)	109.5	H (11H) -C (117) -H (11I)	109.5
H (11J) -C (118) -H (11K)	109.6	C (113) -C (118) -H (11K)	109.5
C (113) -C (118) -H (11L)	109.5	H (11J) -C (118) -H (11K)	109.4
C (114) -C (119) -H (11M)	109.7	C (114) -C (119) -H (11N)	109.5
H (11M) -C (119) -H (11N)	109.5	C (114) -C (119) -H (11O)	109.3
C (115) -C (120) -H (12A)	109.3	H (11M) -C (119) -H (11O)	109.5
H (12A) -C (120) -H (12B)	109.5	C (115) -C (120) -H (12B)	109.8
H (12A) -C (120) -H (12C)	109.5	C (115) -C (120) -H (12C)	109.5
H (12A) -C (120) -H (12C)	109.5	H (12B) -C (120) -H (12C)	109.5

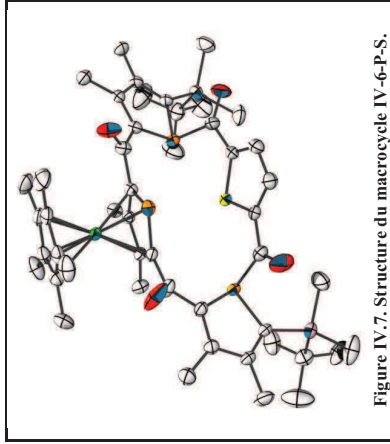


Figure IV.7. Structure du macrocycle IV-6-P.S.

Compound	ae491
Molecular formula	C ₄₈ H ₆₅ FeO ₄ P ₃ SSi ₂
Molecular weight	943.00
Crystal habit	Dark Red Block
Crystal dimensions(mm)	?x?x?
Crystal system	monoclinic
Space group	P2 ₁ /c
a(Å)	10.489(1)
b(Å)	23.442(1)
c(Å)	20.265(1)
α(°)	90.00
β(°)	97.705(1)
γ(°)	90.00
V(Å ³)	4937.8(6)
Z	4
d(g·cm ⁻³)	1.268
F(000)	2000
μ(cm ⁻¹)	0.534
Absorption corrections	multi-scan ; ? min, ? max
Diffractionmeter	KappaCCD
X-ray source	MoKα
λ(Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	293(2)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	27.48
HKL ranges	-13 13 ; -30 28 ; -18 26
Reflections measured	29070
Unique data	11033
Rint	0.0472
Reflections used	9379
Criterion	I > 2σ(I)
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	constr
Parameters refined	553
Reflections / parameter	16
wR2	0.1122
R1	0.0508
Weights a, b	0.0346 ; 6.3141
Gof	1.078
difference peak / hole (e Å ⁻³)	0.607(0.064) / -0.314(0.064)

Table 3 . Bond lengths (Å) and angles (deg) for ae491

Fe(1)-C(40)	2.064(3)	Fe(1)-C(43)	2.070(2)
Fe(1)-C(41)	2.072(3)	Fe(1)-C(42)	2.074(3)
Fe(1)-C(9)	2.075(2)	Fe(1)-C(39)	2.079(3)
Fe(1)-C(6)	2.085(2)	Fe(1)-C(8)	2.085(2)
Fe(1)-C(7)	2.094(2)	Fe(1)-P(2)	2.2474(7)
S(1)-C(16)	1.713(3)	S(1)-C(19)	1.716(2)
P(1)-C(11)	1.800(2)	P(1)-C(4)	1.810(3)
P(1)-C(20)	1.900(3)	P(2)-C(6)	1.784(3)
P(2)-C(9)	1.799(2)	P(3)-C(14)	1.801(2)
S(1)-C(13)	1.826(3)	S(3)-C(15)	1.801(3)
S(1)-C(14)	1.826(3)	S(1)-C(33)	1.801(3)
Si(1)-C(34)	1.897(3)	Si(1)-C(35)	1.897(3)
Si(1)-C(28)	1.862(4)	Si(2)-C(27)	1.858(3)
Si(2)-C(29)	1.872(3)	Si(2)-C(11)	1.882(3)
O(1)-C(20)	1.209(3)	O(2)-C(5)	1.224(3)
O(3)-C(10)	1.234(3)	O(4)-C(15)	1.204(3)
C(1)-C(2)	1.361(4)	C(2)-C(3)	1.470(4)
C(2)-C(21)	1.502(4)	C(3)-C(4)	1.361(4)
C(3)-C(22)	1.496(4)	C(4)-C(5)	1.478(4)
C(5)-C(6)	1.487(3)	C(6)-C(7)	1.428(3)
C(7)-C(8)	1.430(3)	C(7)-C(23)	1.454(3)
C(8)-C(9)	1.427(3)	C(8)-C(24)	1.503(3)
C(9)-C(10)	1.481(3)	C(10)-C(11)	1.452(4)
C(11)-C(12)	1.503(3)	C(12)-C(13)	1.372(4)
C(13)-C(14)	1.503(3)	C(14)-C(15)	1.473(4)
C(16)-C(17)	1.507(3)	C(17)-C(16)	1.473(4)
C(16)-C(17)	1.374(4)	C(17)-C(18)	1.356(4)
C(17)-H(17)	0.9300	C(18)-C(19)	1.372(4)
C(18)-H(18)	0.9300	C(19)-C(20)	1.469(4)
C(21)-H(21A)	0.9600	C(21)-H(21B)	0.9600
C(21)-H(21C)	0.9600	C(22)-H(22A)	0.9600
C(22)-H(22B)	0.9600	C(22)-H(22C)	0.9600
C(23)-H(23A)	0.9600	C(23)-H(23B)	0.9600
C(23)-H(23C)	0.9600	C(24)-H(24A)	0.9600
C(24)-H(24B)	0.9600	C(24)-H(24C)	0.9600
C(25)-H(25A)	0.9600	C(25)-H(25B)	0.9600
C(25)-H(25C)	0.9600	C(26)-H(26A)	0.9600
C(26)-H(26B)	0.9600	C(26)-H(26C)	0.9600
C(27)-H(27A)	0.9600	C(27)-H(27B)	0.9600
C(27)-H(27C)	0.9600	C(28)-H(28A)	0.9600
C(28)-H(28B)	0.9600	C(28)-H(28C)	0.9600
C(29)-C(30)	1.522(5)	C(29)-C(32)	1.534(4)
C(29)-C(31)	1.547(5)	C(30)-H(30A)	0.9600
C(30)-H(30B)	0.9600	C(30)-H(30C)	0.9600
C(31)-H(31A)	0.9600	C(31)-H(31B)	0.9600
C(31)-H(31C)	0.9600	C(32)-H(32A)	0.9600
C(32)-H(32B)	0.9600	C(32)-H(32C)	0.9600
C(33)-H(33A)	0.9600	C(33)-H(33B)	0.9600
C(33)-H(33C)	0.9600	C(34)-H(34A)	0.9600
C(34)-H(34B)	0.9600	C(34)-H(34C)	0.9600
C(35)-C(36)	1.517(5)	C(35)-H(35A)	0.9600
C(35)-H(35B)	0.9600	C(36)-H(36A)	0.9600
C(36)-H(36B)	0.9600	C(36)-H(36C)	0.9600
C(37)-H(37A)	0.9600	C(37)-H(37B)	0.9600
C(37)-H(37C)	0.9600	C(38)-H(38A)	0.9600
C(38)-H(38B)	0.9600	C(38)-H(38C)	0.9600
C(39)-C(43)	1.418(4)	C(39)-C(40)	1.424(4)
C(39)-C(44)	1.489(4)	C(40)-C(41)	1.426(4)
C(40)-C(45)	1.496(4)	C(41)-C(42)	1.426(4)
C(41)-C(46)	1.502(4)	C(42)-C(43)	1.432(4)
C(42)-C(47)	1.502(4)	C(43)-C(48)	1.506(4)
C(44)-H(44A)	0.9600	C(44)-H(44B)	0.9600
C(44)-H(44C)	0.9600	C(45)-H(45A)	0.9600
C(45)-H(45B)	0.9600	C(45)-H(45C)	0.9600
C(46)-H(46A)	0.9600	C(46)-H(46B)	0.9600
C(46)-H(46C)	0.9600	C(47)-H(47A)	0.9600
C(47)-H(47B)	0.9600	C(47)-H(47C)	0.9600
C(48)-H(48A)	0.9600	C(48)-H(48B)	0.9600
C(48)-H(48C)	0.9600		

C(40)-Fe(1)-C(43)	67.5(1)	C(40)-Fe(1)-C(41)	40.3(1)
C(43)-Fe(1)-C(41)	67.7(1)	C(40)-Fe(1)-C(42)	67.7(1)
C(43)-Fe(1)-C(42)	40.4(1)	C(41)-Fe(1)-C(42)	40.2(1)
C(40)-Fe(1)-C(9)	173.3(1)	C(43)-Fe(1)-C(9)	108.8(1)
C(41)-Fe(1)-C(9)	144.5(1)	C(42)-Fe(1)-C(9)	113.4(1)
C(40)-Fe(1)-C(39)	40.2(1)	C(43)-Fe(1)-C(39)	40.0(1)
C(41)-Fe(1)-C(39)	67.6(1)	C(42)-Fe(1)-C(39)	67.6(1)
C(39)-Fe(1)-C(39)	133.5(1)	C(40)-Fe(1)-C(6)	110.7(1)
C(41)-Fe(1)-C(6)	142.2(1)	C(9)-Fe(1)-C(6)	73.4(1)
C(43)-Fe(1)-C(6)	136.2(1)	C(40)-Fe(1)-C(8)	134.9(1)
C(39)-Fe(1)-C(8)	110.1(1)	C(41)-Fe(1)-C(8)	175.0(1)
C(43)-Fe(1)-C(8)	140.6(1)	C(9)-Fe(1)-C(8)	40.1(1)
C(42)-Fe(1)-C(8)	107.7(1)	C(6)-Fe(1)-C(8)	69.2(1)

C(40) - Fe(1) - C(7)	109.6(1)	C(43) - Fe(1) - C(7)	137.2(1)
C(41) - Fe(1) - C(7)	138.7(1)	H(31B) - C(31) - H(31C)	109.5
C(9) - Fe(1) - C(7)	69.0(1)	C(29) - C(31) - H(32A)	109.5
C(6) - Fe(1) - C(7)	40.0(1)	H(32A) - C(32) - H(32B)	109.5
C(40) - Fe(1) - P(2)	137.75(8)	C(29) - C(32) - H(32C)	109.5
C(41) - Fe(1) - P(2)	107.34(8)	H(32B) - C(32) - H(33A)	109.5
C(9) - Fe(1) - P(2)	48.82(7)	Si(1) - C(33) - H(33A)	109.5
C(6) - Fe(1) - P(2)	48.47(7)	H(33A) - C(33) - H(33B)	109.5
C(11) - P(1) - C(4)	77.02(7)	Si(1) - C(33) - H(33C)	109.5
C(11) - P(1) - C(4)	92.1(1)	Si(1) - C(34) - H(34A)	109.5
C(4) - P(1) - C(20)	98.7(1)	H(34A) - C(34) - H(34B)	109.5
C(6) - P(2) - Fe(1)	90.9(6)	Si(1) - C(34) - H(34C)	109.5
C(13) - P(3) - C(15)	96.0(1)	H(34B) - C(34) - H(34C)	109.5
C(34) - Si(1) - C(33)	111.3(1)	C(38) - C(35) - Si(1)	109.9(4)
C(34) - Si(1) - C(35)	111.4(2)	C(36) - C(35) - Si(1)	107.4(3)
C(14) - Si(1) - C(35)	110.8(1)	C(37) - C(35) - Si(1)	110.0(3)
C(28) - Si(2) - C(29)	108.9(2)	C(35) - C(36) - H(36A)	109.5
C(28) - Si(2) - C(1)	106.5(1)	H(36A) - C(36) - H(36B)	109.5
C(29) - Si(2) - C(1)	110.4(1)	C(35) - C(36) - H(36C)	109.5
C(2) - C(1) - Si(2)	130.4(2)	H(36B) - C(36) - H(36C)	109.5
C(1) - C(2) - C(3)	115.3(2)	C(35) - C(37) - H(37A)	109.5
C(3) - C(2) - C(21)	119.1(2)	H(37A) - C(37) - H(37B)	109.5
C(4) - C(3) - C(22)	125.2(2)	C(35) - C(37) - H(37C)	109.5
C(3) - C(4) - C(5)	125.0(2)	H(37B) - C(37) - H(37C)	109.5
C(2) - C(4) - C(5)	125.0(2)	C(35) - C(38) - H(38A)	109.5
C(7) - C(6) - C(5)	127.5(2)	H(38A) - C(38) - H(38B)	109.5
C(5) - C(6) - P(2)	118.2(2)	C(35) - C(38) - H(38C)	109.5
C(5) - C(6) - Fe(1)	129.6(2)	H(38B) - C(38) - H(38C)	109.5
C(6) - C(7) - C(8)	111.9(2)	C(43) - C(39) - C(40)	107.9(2)
C(8) - C(7) - C(23)	123.1(2)	C(40) - C(39) - C(44)	126.4(3)
C(8) - C(7) - Fe(1)	69.7(1)	C(40) - C(39) - Fe(1)	69.3(2)
C(9) - C(8) - C(24)	111.5(2)	C(43) - C(40) - C(45)	105.9(2)
C(7) - C(8) - C(2)	122.5(2)	C(41) - C(40) - Fe(1)	70.1(2)
C(7) - C(8) - Fe(1)	70.3(1)	C(42) - C(41) - C(40)	107.9(2)
C(8) - C(9) - C(10)	128.9(2)	C(40) - C(41) - C(46)	126.2(3)
C(10) - C(9) - P(2)	116.8(2)	C(41) - C(42) - C(43)	69.6(2)
C(10) - C(9) - Fe(1)	129.1(2)	C(41) - C(42) - C(47)	107.7(2)
C(9) - C(10) - C(1)	120.2(2)	C(43) - C(42) - C(47)	69.6(2)
C(12) - C(11) - P(3)	120.2(2)	C(39) - C(42) - C(42)	108.3(2)
C(13) - C(12) - C(25)	113.9(2)	C(42) - C(43) - C(48)	125.4(3)
C(14) - C(13) - C(26)	125.4(2)	C(39) - C(43) - Fe(1)	69.9(1)
C(13) - C(14) - P(3)	108.9(2)	H(44A) - C(44) - H(44B)	109.5
P(3) - C(14) - Si(1)	120.1(1)	H(44A) - C(44) - Fe(1)	109.5
O(4) - C(15) - P(3)	123.1(2)	C(40) - C(45) - H(45A)	109.5
C(17) - C(15) - C(15)	125.5(2)	H(45A) - C(45) - H(45B)	109.5
C(15) - C(16) - S(1)	122.4(2)	H(45B) - C(45) - H(45C)	109.5
C(16) - C(17) - H(17)	112.8(2)	C(41) - C(46) - H(46A)	109.5
C(19) - C(18) - C(17)	123.7(2)	H(46A) - C(46) - H(46B)	109.5
C(17) - C(18) - H(18)	123.7(2)	C(42) - C(47) - H(47A)	109.5
C(19) - C(18) - H(18)	123.7(2)	H(47A) - C(47) - H(47B)	109.5
O(1) - C(20) - P(1)	120.8(3)	C(43) - C(48) - H(48A)	109.5
C(19) - C(20) - P(1)	116.9(2)	H(48A) - C(48) - H(48B)	109.5
C(2) - C(21) - H(21A)	109.5	H(48B) - C(48) - H(48C)	109.5
C(2) - C(21) - H(21B)	109.5		
H(21B) - C(21) - H(21C)	109.5		
C(3) - C(22) - H(22B)	109.5		
C(3) - C(22) - H(22C)	109.5		
H(22B) - C(22) - H(22C)	109.5		
C(7) - C(23) - H(23A)	109.5		
H(23A) - C(23) - H(23B)	109.5		
C(8) - C(24) - H(24A)	109.5		
H(24A) - C(24) - H(24B)	109.5		
C(24) - C(25) - H(24C)	109.5		
H(24B) - C(25) - H(25B)	109.5		
C(12) - C(25) - H(25C)	109.5		
H(25B) - C(25) - H(25C)	109.5		
C(13) - C(26) - H(26B)	109.5		
H(26B) - C(26) - H(26C)	109.5		
Si(2) - C(27) - H(27B)	109.5		
Si(2) - C(27) - H(27C)	109.5		
H(27B) - C(27) - H(27C)	109.5		
Si(2) - C(28) - H(28B)	109.5		
Si(2) - C(28) - H(28C)	109.5		
C(30) - C(29) - C(31)	108.6(3)		
C(31) - C(29) - Si(2)	108.3(2)		
C(29) - C(30) - H(30B)	109.5		
C(29) - C(30) - H(30C)	109.5		
H(30B) - C(30) - H(30C)	109.5		
C(29) - C(31) - H(31B)	109.5		

C(29) - C(31) - H(31C)	109.5	H(31A) - C(31) - H(31C)	109.5
H(31B) - C(31) - H(31C)	176.7(1)	C(29) - C(32) - H(32A)	109.5
C(29) - C(32) - H(32B)	109.5	H(32A) - C(32) - H(32B)	109.5
C(29) - C(32) - H(32C)	109.5	Si(1) - C(33) - H(33A)	109.5
H(32B) - C(32) - H(33A)	135.5(1)	H(33A) - C(33) - H(33B)	109.5
Si(1) - C(33) - H(33B)	106.26(8)	Si(1) - C(34) - H(34A)	109.5
Si(1) - C(33) - H(33C)	173.78(8)	H(34A) - C(34) - H(34B)	109.5
Si(1) - C(34) - H(34B)	77.43(7)	Si(1) - C(34) - H(34C)	109.5
Si(1) - C(34) - H(34C)	91.0(1)	H(34B) - C(34) - H(34C)	109.5
H(34B) - C(34) - H(34C)	100.3(1)	C(38) - C(35) - Si(1)	109.9(4)
C(38) - C(35) - Si(1)	88.0(1)	C(36) - C(35) - Si(1)	107.4(3)
C(37) - C(35) - Si(1)	107.8(2)	C(35) - C(36) - H(36A)	109.5
C(35) - C(36) - H(36B)	110.0(3)	H(36A) - C(36) - H(36B)	109.5
C(35) - C(36) - H(36C)	109.5	H(36B) - C(36) - H(36C)	109.5
H(36B) - C(36) - H(36C)	108.7(2)	C(35) - C(37) - H(37A)	109.5
C(35) - C(37) - H(37B)	108.7(2)	H(37A) - C(37) - H(37C)	109.5
H(37B) - C(37) - H(37C)	111.0(1)	C(35) - C(38) - H(38A)	109.5
C(35) - C(38) - H(38B)	108.7(2)	H(38A) - C(38) - H(38B)	109.5
C(35) - C(38) - H(38C)	120.8(1)	C(43) - C(39) - C(40)	107.9(2)
H(38B) - C(38) - H(38C)	125.6(2)	C(40) - C(39) - C(44)	126.4(3)
C(43) - C(39) - C(44)	131.7(2)	C(40) - C(39) - Fe(1)	69.3(2)
C(43) - C(39) - Fe(1)	109.2(2)	C(43) - C(40) - C(45)	105.9(2)
C(43) - C(40) - C(45)	135.7(2)	C(41) - C(40) - Fe(1)	70.1(2)
C(39) - C(40) - Fe(1)	114.3(2)	C(42) - C(41) - C(40)	107.9(2)
C(45) - C(40) - Fe(1)	70.3(1)	C(40) - C(41) - C(46)	126.2(3)
C(42) - C(41) - C(46)	127.6(2)	C(41) - C(42) - C(43)	69.6(2)
C(46) - C(41) - Fe(1)	125.9(3)	C(41) - C(42) - C(47)	107.7(2)
C(41) - C(42) - C(47)	128.7(2)	C(43) - C(42) - C(47)	126.3(3)
C(41) - C(42) - Fe(1)	69.8(2)	C(43) - C(42) - Fe(1)	69.6(2)
C(47) - C(42) - Fe(1)	129.3(2)	C(39) - C(42) - C(42)	108.3(2)
C(39) - C(43) - C(48)	126.3(3)	C(42) - C(43) - C(48)	125.4(3)
C(48) - C(43) - Fe(1)	70.4(1)	C(39) - C(43) - Fe(1)	69.9(1)
C(39) - C(43) - Fe(1)	127.5(2)	H(44A) - C(44) - H(44B)	109.5
C(39) - C(43) - H(44B)	109.5	H(44A) - C(44) - Fe(1)	109.5
H(44B) - C(44) - H(44C)	109.5	C(40) - C(45) - H(45A)	109.5
H(44B) - C(44) - Fe(1)	109.5	H(45A) - C(45) - H(45B)	109.5
C(40) - C(45) - H(45C)	109.5	H(45B) - C(45) - H(45C)	109.5
C(41) - C(46) - H(46A)	109.5	H(46A) - C(46) - H(46B)	109.5
C(41) - C(46) - H(46C)	109.5	C(42) - C(47) - H(47A)	109.5
H(46B) - C(46) - H(46C)	109.5	H(47A) - C(47) - H(47B)	109.5
C(42) - C(47) - H(47B)	109.5	C(42) - C(47) - H(47C)	109.5
C(42) - C(47) - H(47C)	112.0(2)	C(43) - C(48) - H(48A)	109.5
C(43) - C(48) - H(48B)	123.8	C(43) - C(48) - H(48C)	109.5
C(43) - C(48) - H(48C)	123.7	H(48B) - C(48) - H(48C)	109.5
H(48B) - C(48) - H(48C)	126.1(2)		
C(29) - C(31) - H(31B)	122.3(2)		
C(2) - C(21) - H(21A)	109.5		
H(21A) - C(21) - H(21B)	109.5		
C(3) - C(22) - H(22A)	109.5		
H(22A) - C(22) - H(22B)	109.5		
C(7) - C(23) - H(23A)	109.5		
H(23A) - C(23) - H(23B)	109.5		
C(8) - C(24) - H(24A)	109.5		
H(24A) - C(24) - H(24B)	109.5		
C(24) - C(25) - H(24C)	109.5		
H(24B) - C(25) - H(25B)	109.5		
C(12) - C(25) - H(25C)	109.5		
H(25B) - C(25) - H(25C)	109.5		
C(13) - C(26) - H(26B)	109.5		
H(26B) - C(26) - H(26C)	109.5		
Si(2) - C(27) - H(27B)	109.5		
Si(2) - C(27) - H(27C)	109.5		
H(27B) - C(27) - H(27C)	109.5		
Si(2) - C(28) - H(28B)	109.5		
Si(2) - C(28) - H(28C)	109.5		
C(30) - C(29) - C(31)	108.6(3)		
C(31) - C(29) - Si(2)	108.3(2)		
C(29) - C(30) - H(30B)	109.5		
C(29) - C(30) - H(30C)	109.5		
H(30B) - C(30) - H(30C)	109.5		
C(29) - C(31) - H(31B)	109.5		

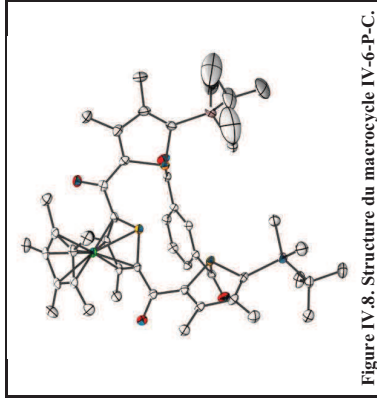


Figure IV.8. Structure du macrocycle IV-6-P-C.

Compound	ae487
Molecular formula	C ₅₀ H ₆₇ FeO ₄ P ₃ Si ₃ , 2(CH ₂ Cl ₂)
Molecular weight	1106.83
Crystal habit	red plate
Crystal system	monoclinic
Space group	P2 ₁ /n
a(Å)	10.790(1)
b(Å)	41.383(1)
c(Å)	12.599(1)
α(°)	90.00
β(°)	93.058(1)
γ(°)	90.00
V(Å ³)	5617.7(7)
Z	4
d(g·cm ⁻³)	1.309
F(000)	2328
μ(cm ⁻¹)	0.628
Absorption corrections	multi-scan ; 0.8339 min, 0.9284 max
Diffractometer	KappaCCD
X-ray source	MoKα
λ(Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(1)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	25.03
HKL ranges	-12 11 ; -48 49 ; -14 14
Reflections measured	40409
Unique data	9387
Rint	0.0458
Reflections used	8461
Criterion	I > 2σI
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	mixed
Parameters refined	596
Reflections / parameter	14
wR2	0.1325
R1	0.0598
Weights a, b	0.0438 ; 15.116
Gof	1.085
difference peak / hole (e Å ⁻³)	0.533(0.073) / -0.539(0.073)

Table 3 . Bond lengths (Å) and angles (deg) for ae487

Fe(1)-C(42)	2.053(3)	Fe(1)-C(41)	2.063(3)
Fe(1)-C(43)	2.069(3)	Fe(1)-C(3)	2.070(3)
Fe(1)-C(2)	2.071(3)	Fe(1)-C(44)	2.074(3)
Fe(1)-C(45)	2.081(3)	Fe(1)-C(4)	2.083(3)
Fe(1)-C(1)	2.084(3)	Fe(1)-P(1)	2.279(1)
P(1)-C(1)	1.790(3)	P(1)-C(4)	1.794(3)
P(2)-C(9)	1.790(3)	P(2)-C(6)	1.806(3)
P(2)-C(10)	1.916(3)	P(3)-C(18)	1.791(3)
P(3)-C(21)	1.806(4)	P(3)-C(17)	1.920(3)
S(1)-C(28)	1.874(4)	S(1)-C(2)	1.876(4)
S(1)-C(29)	1.884(4)	S(1)-C(27)	1.876(4)
Si(2)-C(33)	1.855(4)	Si(2)-C(34)	1.868(5)
Si(2)-C(3)	1.872(4)	Si(2)-C(35)	1.906(7)
O(1)-C(5)	1.228(4)	O(2)-C(10)	1.213(4)
O(3)-C(17)	1.211(4)	O(4)-C(22)	1.229(4)
C(1)-C(2)	1.434(5)	C(1)-C(22)	1.500(5)
C(2)-C(3)	1.419(5)	C(2)-C(23)	1.508(5)
C(3)-C(4)	1.440(5)	C(3)-C(24)	1.503(5)
C(4)-C(5)	1.486(5)	C(5)-C(6)	1.478(5)
C(6)-C(7)	1.363(5)	C(7)-C(8)	1.470(5)
C(8)-C(9)	1.502(5)	C(8)-C(1)	1.371(5)
C(8)-C(25)	1.501(5)	C(10)-C(11)	1.488(5)
C(11)-C(16)	1.398(5)	C(11)-C(12)	1.393(5)
C(12)-C(13)	1.382(5)	C(12)-C(17)	0.9500
C(13)-C(14)	1.398(5)	C(13)-H(13)	0.9500
C(14)-C(15)	1.398(5)	C(14)-H(14)	0.9500
C(15)-C(16)	1.390(5)	C(15)-C(17)	1.431(5)
C(16)-H(16)	0.9500	C(18)-C(19)	1.368(5)
C(19)-C(20)	1.460(5)	C(19)-C(39)	1.508(5)
C(20)-C(21)	1.369(5)	C(20)-C(40)	1.508(5)
C(21)-C(22)	1.479(5)	C(23)-H(23A)	0.9800
C(23)-H(23B)	0.9800	C(23)-H(23C)	0.9800
C(24)-H(24A)	0.9800	C(24)-H(24B)	0.9800
C(25)-H(24C)	0.9800	C(25)-H(25A)	0.9800
C(25)-H(25B)	0.9800	C(25)-H(25C)	0.9800
C(26)-H(26A)	0.9800	C(26)-H(26B)	0.9800
C(26)-H(26C)	0.9800	C(27)-H(27A)	0.9800
C(27)-H(27B)	0.9800	C(27)-H(27C)	0.9800
C(28)-H(28A)	0.9800	C(28)-H(28B)	0.9800
C(28)-H(28C)	0.9800	C(29)-C(31)	1.528(5)
C(29)-C(32)	1.530(5)	C(29)-C(30)	1.539(5)
C(30)-H(30A)	0.9800	C(30)-H(30B)	0.9800
C(30)-H(30C)	0.9800	C(31)-H(31A)	0.9800
C(31)-H(31B)	0.9800	C(31)-H(31C)	0.9800
C(32)-H(32A)	0.9800	C(32)-H(32B)	0.9800
C(32)-H(32C)	0.9800	C(33)-H(33A)	0.9800
C(33)-H(33B)	0.9800	C(33)-H(33C)	0.9800
C(34)-H(34A)	0.9800	C(34)-H(34B)	0.9800
C(34)-H(34C)	0.9800	C(35)-C(36)	1.551(1)
C(35)-C(37)	1.551(1)	C(35)-C(38)	1.551(1)
C(36)-H(36A)	0.9800	C(36)-H(36B)	0.9800
C(36)-H(36C)	0.9800	C(37)-H(37A)	0.9800
C(37)-H(37B)	0.9800	C(37)-H(37C)	0.9800
C(38)-H(38A)	0.9800	C(38)-H(38B)	0.9800
C(38)-H(38C)	0.9800	C(39)-H(39A)	0.9800
C(39)-H(39B)	0.9800	C(39)-H(39C)	0.9800
C(40)-H(40A)	0.9800	C(40)-H(40B)	0.9800
C(40)-H(40C)	0.9800	C(41)-C(45)	1.427(5)
C(41)-C(42)	1.434(5)	C(41)-C(46)	1.486(5)
C(42)-C(43)	1.421(5)	C(42)-C(47)	1.497(5)
C(43)-C(44)	1.427(5)	C(43)-C(48)	1.497(5)
C(44)-C(45)	1.432(5)	C(44)-C(49)	1.497(5)
C(45)-C(50)	1.499(5)	C(46)-H(46A)	0.9800
C(46)-H(46B)	0.9800	C(46)-H(46C)	0.9800
C(47)-H(47A)	0.9800	C(47)-H(47B)	0.9800
C(47)-H(47C)	0.9800	C(48)-H(48A)	0.9800
C(48)-H(48B)	0.9800	C(48)-H(48C)	0.9800
C(49)-H(49A)	0.9800	C(49)-H(49B)	0.9800
C(49)-H(49C)	0.9800	C(50)-H(50A)	0.9800
C(50)-H(50B)	0.9800	C(50)-H(50C)	0.9800
C(51)-Cl(1A)	1.631(1)	C(51)-Cl(2A)	1.71(2)
C(51)-Cl(1)	1.730(7)	C(51)-Cl(2)	1.734(7)
C(51)-H(51A)	0.9900	C(51)-H(51B)	0.9900
C(51)-H(51C)	0.9900	C(51)-H(51D)	0.9900
C(42)-Fe(1)-C(43)	40.8(1)	C(42)-Fe(1)-C(3)	40.3(1)
C(41)-Fe(1)-C(43)	68.0(1)	C(42)-Fe(1)-C(3)	122.0(1)
C(41)-Fe(1)-C(3)	105.4(1)	C(43)-Fe(1)-C(3)	159.2(1)
C(43)-Fe(1)-C(2)	124.1(1)	C(31)-Fe(1)-C(2)	40.1(1)
C(42)-Fe(1)-C(44)	68.0(1)	C(41)-Fe(1)-C(44)	68.0(1)
C(43)-Fe(1)-C(44)	40.3(1)	C(3)-Fe(1)-C(44)	157.5(1)
C(2)-Fe(1)-C(44)	162.3(1)	C(42)-Fe(1)-C(45)	68.0(1)
C(41)-Fe(1)-C(45)	40.3(1)	C(43)-Fe(1)-C(45)	67.7(1)

C(3) - Fe(1) - C(45)	120.9(1)	C(2) - Fe(1) - C(45)	154.2(1)
C(44) - Fe(1) - C(4)	40.3(1)	C(42) - Fe(1) - C(4)	157.5(1)
C(41) - Fe(1) - C(4)	121.0(1)	C(43) - Fe(1) - C(4)	159.8(1)
C(3) - Fe(1) - C(4)	40.6(1)	C(2) - Fe(1) - C(4)	69.7(1)
C(44) - Fe(1) - C(4)	122.9(1)	C(45) - Fe(1) - C(4)	106.6(1)
C(42) - Fe(1) - C(1)	117.0(1)	C(41) - Fe(1) - C(1)	151.9(1)
C(43) - Fe(1) - C(1)	106.4(1)	C(3) - Fe(1) - C(1)	69.6(1)
C(2) - Fe(1) - C(1)	40.4(1)	C(44) - Fe(1) - C(1)	126.6(1)
C(45) - Fe(1) - C(1)	165.2(1)	C(41) - Fe(1) - C(1)	74.1(1)
C(42) - Fe(1) - P(1)	153.6(1)	C(43) - Fe(1) - P(1)	159.7(1)
C(43) - Fe(1) - P(1)	116.6(1)	C(44) - Fe(1) - P(1)	102.1(1)
C(45) - Fe(1) - P(1)	76.6(1)	C(41) - Fe(1) - P(1)	102.1(1)
C(42) - Fe(1) - C(1)	48.2(1)	C(43) - Fe(1) - C(1)	88.9(2)
C(43) - Fe(1) - C(1)	60.2(1)	C(44) - Fe(1) - C(1)	60.1(1)
C(1) - P(1) - Fe(1)	90.2(2)	C(9) - P(2) - C(10)	107.2(2)
C(16) - P(2) - C(21)	99.0(2)	C(18) - P(3) - C(21)	92.4(2)
C(18) - P(3) - C(17)	100.1(2)	C(21) - P(3) - C(17)	96.3(2)
C(28) - Si(1) - C(27)	107.9(2)	C(28) - Si(1) - C(9)	106.1(2)
C(27) - Si(1) - C(29)	111.1(2)	C(9) - Si(1) - C(29)	109.3(2)
C(33) - Si(2) - C(34)	107.5(3)	C(33) - Si(2) - C(18)	107.1(2)
C(34) - Si(2) - C(35)	114.0(4)	C(33) - Si(2) - C(35)	107.1(3)
C(34) - Si(2) - C(38)	110.4(4)	C(18) - Si(2) - C(35)	110.8(3)
C(2) - C(1) - C(22)	121.6(3)	C(2) - C(1) - P(1)	113.4(2)
C(21) - C(1) - P(1)	121.6(3)	C(2) - C(1) - Fe(1)	79.3(2)
C(22) - C(1) - Fe(1)	122.9(2)	P(1) - C(1) - Fe(1)	79.3(2)
C(1) - C(2) - C(23)	112.3(3)	C(3) - C(2) - C(23)	122.5(3)
C(1) - C(2) - C(21)	124.9(3)	C(3) - C(2) - Fe(1)	69.9(2)
C(1) - C(2) - Fe(1)	70.3(2)	C(23) - C(2) - Fe(1)	132.6(2)
C(2) - C(3) - C(4)	112.3(3)	C(2) - C(3) - C(24)	122.8(3)
C(4) - C(3) - C(24)	124.7(3)	C(2) - C(3) - Fe(1)	70.0(2)
C(3) - C(4) - C(5)	70.2(2)	C(24) - C(3) - Fe(1)	132.7(2)
C(5) - C(4) - C(5)	123.3(3)	C(3) - C(4) - P(1)	113.1(2)
C(5) - C(4) - P(1)	123.7(2)	C(3) - C(4) - C(47)	69.2(2)
C(5) - C(4) - Fe(1)	126.6(2)	C(4) - C(4) - P(1)	71.6(1)
O(1) - C(5) - C(6)	119.3(3)	O(1) - C(5) - C(4)	122.6(3)
C(16) - C(5) - C(4)	117.9(3)	C(7) - C(6) - C(5)	128.3(3)
C(7) - C(6) - P(2)	108.4(3)	C(5) - C(6) - P(2)	128.3(3)
C(6) - C(7) - C(25)	122.5(3)	C(6) - C(7) - C(5)	128.3(3)
C(6) - C(7) - C(26)	125.3(3)	C(7) - C(8) - C(75)	115.6(3)
C(8) - C(9) - P(2)	107.9(3)	C(7) - C(8) - C(26)	119.6(3)
P(2) - C(9) - Si(1)	119.8(2)	C(8) - C(9) - Si(1)	130.4(3)
O(2) - C(10) - P(2)	122.2(3)	O(2) - C(10) - C(11)	122.2(3)
C(16) - C(11) - C(12)	122.3(3)	C(11) - C(10) - P(2)	115.5(2)
C(12) - C(11) - C(10)	119.5(3)	C(16) - C(11) - C(10)	119.4(3)
C(13) - C(12) - H(12)	120.1(3)	C(13) - C(12) - C(11)	120.1(3)
C(12) - C(13) - H(13)	120.0(3)	C(13) - C(12) - H(12)	120.0(3)
C(14) - C(13) - H(13)	119.8(3)	C(12) - C(13) - H(13)	119.8(3)
C(13) - C(14) - H(14)	120.0(3)	C(13) - C(14) - H(14)	120.0(3)
C(16) - C(15) - C(17)	119.7(3)	C(15) - C(15) - C(17)	120.0(3)
C(14) - C(15) - C(17)	120.8(3)	C(15) - C(16) - C(11)	120.3(3)
O(3) - C(17) - P(3)	122.2(3)	O(3) - C(17) - C(16)	120.7(3)
C(15) - C(17) - P(3)	117.1(2)	C(19) - C(18) - P(3)	108.5(3)
C(19) - C(18) - Si(2)	133.1(3)	P(3) - C(18) - Si(2)	118.3(2)
C(18) - C(19) - C(20)	115.7(3)	C(18) - C(19) - C(39)	125.2(4)
C(20) - C(19) - C(39)	119.1(3)	C(21) - C(20) - C(19)	113.4(3)
C(21) - C(20) - C(40)	125.8(4)	C(19) - C(20) - C(40)	120.8(3)
C(20) - C(21) - P(3)	126.7(3)	C(20) - C(21) - P(3)	109.3(3)
C(22) - C(21) - P(3)	123.9(3)	O(4) - C(22) - C(21)	120.7(3)
O(4) - C(22) - C(1)	121.5(3)	C(21) - C(22) - C(1)	117.6(3)
C(2) - C(23) - H(23B)	109.5	C(2) - C(23) - H(23B)	109.5
H(23A) - C(23) - H(23C)	109.5	H(23B) - C(23) - H(23C)	109.5
C(3) - C(24) - H(24B)	109.5	C(3) - C(24) - H(24B)	109.5
H(24A) - C(24) - H(24C)	109.5	C(4) - C(24) - H(24B)	109.5
C(7) - C(25) - H(25A)	109.5	C(7) - C(25) - H(25B)	109.5
H(25A) - C(25) - H(25B)	109.5	C(7) - C(25) - H(25C)	109.5
C(8) - C(26) - H(26A)	109.5	C(8) - C(26) - H(26B)	109.5
H(26A) - C(26) - H(26B)	109.5	C(8) - C(26) - H(26C)	109.5
Si(1) - C(27) - H(27A)	109.5	Si(1) - C(27) - H(27B)	109.5
H(27A) - C(27) - H(27C)	109.5	Si(1) - C(27) - H(27C)	109.5
Si(1) - C(28) - H(28A)	109.5	H(27B) - C(27) - H(27C)	109.5
H(28A) - C(28) - H(28B)	109.5	Si(1) - C(28) - H(28B)	109.5
H(28A) - C(28) - H(28C)	109.5	Si(1) - C(28) - H(28C)	109.5
C(30) - C(29) - C(31)	108.8(3)	C(30) - C(29) - Si(1)	110.8(3)
C(32) - C(29) - Si(1)	110.4(3)	C(31) - C(29) - Si(1)	109.5(3)
C(29) - C(30) - H(30A)	109.5	C(29) - C(30) - H(30B)	109.5
H(30A) - C(30) - H(30B)	109.5	C(29) - C(30) - H(30C)	109.5
H(30A) - C(30) - H(30C)	109.5	H(30B) - C(30) - H(30C)	109.5

C(29) - C(31) - H(31A)	109.5	C(29) - C(31) - H(31B)	109.5
H(31A) - C(31) - H(31B)	109.5	H(31B) - C(31) - H(31C)	109.5
C(29) - C(32) - H(32B)	109.5	C(29) - C(32) - H(32C)	109.5
H(32B) - C(32) - H(32C)	109.5	Si(2) - C(33) - H(33B)	109.5
Si(2) - C(33) - H(33C)	109.5	Si(2) - C(33) - H(33C)	109.5
H(33B) - C(33) - H(33C)	109.5	Si(2) - C(34) - H(34B)	109.5
Si(2) - C(34) - H(34B)	109.5	H(34B) - C(34) - H(34C)	109.5
H(34B) - C(34) - H(34C)	109.5	C(36) - C(35) - Si(2)	109.6(4)
C(36) - C(35) - Si(2)	109.6(4)	C(37) - C(36) - H(36A)	109.0(5)
C(37) - C(36) - H(36B)	109.5	C(35) - C(36) - H(36C)	109.5
H(36B) - C(36) - H(36C)	109.5	C(35) - C(37) - H(37B)	109.5
C(35) - C(37) - H(37C)	109.5	H(37B) - C(37) - H(37C)	109.5
C(35) - C(38) - H(38B)	109.5	C(35) - C(38) - H(38B)	109.5
H(38B) - C(38) - H(38C)	109.5	C(35) - C(38) - H(38C)	109.5
C(19) - C(39) - H(39B)	109.5	H(39B) - C(39) - H(39C)	109.5
H(39B) - C(39) - H(39C)	109.5	C(20) - C(40) - H(40B)	109.5
C(20) - C(40) - H(40C)	109.5	H(40B) - C(40) - H(40C)	109.5
C(45) - C(41) - C(46)	125.2(3)	C(45) - C(41) - C(46)	125.2(3)
C(45) - C(41) - Fe(1)	70.5(2)	C(46) - C(41) - Fe(1)	128.4(2)
C(46) - C(41) - Fe(1)	125.9(3)	C(43) - C(42) - C(47)	125.9(3)
C(43) - C(42) - Fe(1)	70.5(2)	C(47) - C(42) - Fe(1)	128.7(2)
C(42) - C(43) - C(48)	136.6(3)	C(42) - C(43) - Fe(1)	69.2(2)
C(48) - C(43) - Fe(1)	129.1(2)	C(43) - C(44) - C(49)	66.7(2)
C(43) - C(44) - Fe(1)	129.5(2)	C(41) - C(45) - C(50)	136.6(3)
C(41) - C(45) - Fe(1)	69.2(2)	C(50) - C(45) - Fe(1)	130.3(2)
C(41) - C(46) - H(46B)	109.5	C(41) - C(46) - H(46C)	109.5
H(46B) - C(46) - H(46C)	109.5	C(42) - C(47) - H(47B)	109.5
C(42) - C(47) - H(47C)	109.5	H(47B) - C(47) - H(47C)	109.5
C(43) - C(48) - H(48B)	109.5	C(43) - C(48) - H(48C)	109.5
H(48B) - C(48) - H(48C)	109.5	C(44) - C(49) - H(49B)	109.5
C(44) - C(49) - H(49C)	109.5	C(41) - C(49) - H(49C)	109.5
H(49B) - C(49) - H(49C)	109.5	C(45) - C(50) - H(50B)	109.5
C(45) - C(50) - H(50C)	109.5	H(50B) - C(50) - H(50C)	109.5
C1(1A) - C(51) - C1(1)	37.7(6)	C1(1A) - C(51) - C1(1)	75.3(6)
C1(1A) - C(51) - C1(2)	75.3(6)	C1(1) - C(51) - C1(2)	112.6(3)
C1(1) - C(51) - C1(2)	75.9	C1(2A) - C(51) - H(51A)	109.1
C1(2) - C(51) - H(51A)	94.4	C1(2A) - C(51) - H(51B)	109.1
C1(2) - C(51) - H(51C)	109.5	C1(1) - C(51) - H(51C)	33.2
H(51A) - C(51) - H(51C)	98.5	C1(1A) - C(51) - H(51D)	108.5
C1(1A) - C(51) - H(51D)	91.0	C1(1) - C(51) - H(51D)	125.5
H(51A) - C(51) - H(51D)	107.5	H(51C) - C(51) - H(51D)	107.5

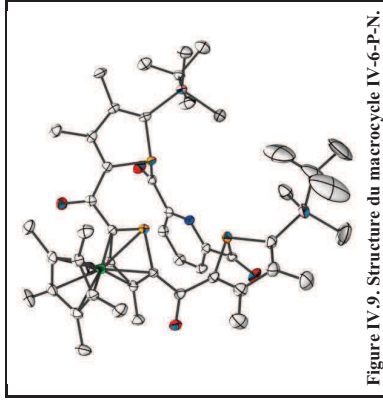


Figure IV.9. Structure du macrocycle IV-6-P-N.

Compound	ae488
Molecular formula	C ₆₀ H ₆₀ FeNO ₄ P ₂ Si ₃ ·2(CH ₂ Cl ₂)
Molecular weight	1107.82
Crystal habit	Red Plate
Crystal dimensions(mm)	0.18x0.16x0.02
Crystal system	monoclinic
Space group	P2 ₁ /c
a(Å)	10.802(1)
b(Å)	41.610(1)
c(Å)	16.059(1)
α(°)	90.00
β(°)	129.168(4)
γ(°)	90.00
V(Å ³)	5596.1(6)
Z	4
d(g·cm ⁻³)	1.315
F(000)	2328
μ(cm ⁻¹)	0.631
Absorption corrections	multi-scan : 0.8948 min, 0.9875 max
Diffractometer	KappaCCD
X-ray source	MoKα
λ(Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(1)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	25.03
HKL ranges	-12 12 ; -46 49 ; -19 19
Reflections measured	25614
Unique data	9399
Rint	0.0463
Reflections used	8116
Criterion	I > 2σ
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	constr
Parameters refined	616
Reflections / parameter	13
wR2	0.1811
R1	0.0895
Weights a, b	0.0296 , 42.080
GoF	1.161
difference peak / hole (e Å ⁻³)	1.038(0.106) / -1.256(0.106)

Table 3. Bond lengths (Å) and angles (deg) for ae488

Fe(1)-C(42)	2.050(5)	Fe(1)-C(43)	2.058(6)
Fe(1)-C(7)	2.069(5)	Fe(1)-C(8)	2.072(5)
Fe(1)-C(41)	2.073(5)	Fe(1)-C(9)	2.079(5)
Fe(1)-C(40)	2.082(5)	Fe(1)-C(6)	2.084(5)
Fe(1)-C(44)	2.085(5)	Fe(1)-P(2)	2.288(2)
P(1)-C(1)	1.805(6)	P(1)-C(4)	1.827(6)
P(1)-C(33)	1.913(6)	P(2)-C(9)	1.766(6)
P(2)-C(6)	1.792(5)	P(3)-C(14)	1.797(5)
P(3)-C(11)	1.817(6)	P(3)-C(39)	1.916(6)
Si(1)-C(21)	1.861(1)	Si(1)-C(23)	1.866(1)
Si(1)-C(22)	1.861(1)	Si(1)-C(24)	1.866(1)
Si(2)-C(27)	1.861(6)	Si(2)-C(28)	1.881(6)
Si(2)-C(29)	1.889(6)	Si(2)-C(30)	1.902(6)
Si(2)-C(14)	1.223(7)	O(1)-C(10)	1.233(7)
O(1)-C(5)	1.223(7)	O(4)-C(39)	1.206(7)
O(3)-C(33)	1.216(7)	N(1)-C(34)	1.342(7)
N(1)-C(38)	1.336(7)	C(2)-C(3)	1.368(8)
C(1)-C(2)	1.368(8)	C(2)-C(15)	1.507(8)
C(2)-C(15)	1.507(8)	C(3)-C(16)	1.499(8)
C(3)-C(16)	1.499(8)	C(5)-C(6)	1.497(8)
C(7)-C(8)	1.432(8)	C(7)-C(17)	1.520(8)
C(8)-C(9)	1.442(8)	C(8)-C(18)	1.504(8)
C(9)-C(10)	1.452(8)	C(10)-C(11)	1.480(8)
C(11)-C(12)	1.457(8)	C(12)-C(13)	1.478(8)
C(13)-C(14)	1.501(8)	C(13)-C(24)	1.551(2)
C(15)-C(16)	1.516(8)	C(15)-H(15A)	0.9800
C(15)-H(15B)	0.9800	C(15)-H(15C)	0.9800
C(16)-H(16A)	0.9800	C(16)-H(16B)	0.9800
C(16)-H(16C)	0.9800	C(17)-H(17A)	0.9800
C(17)-H(17B)	0.9800	C(17)-H(17C)	0.9800
C(18)-H(18A)	0.9800	C(18)-H(18B)	0.9800
C(18)-H(18C)	0.9800	C(19)-H(19A)	0.9800
C(19)-H(19B)	0.9800	C(19)-H(19C)	0.9800
C(20)-H(20A)	0.9800	C(20)-H(20B)	0.9800
C(20)-H(20C)	0.9800	C(21)-H(21A)	0.9800
C(21)-H(21B)	0.9800	C(21)-H(21C)	0.9800
C(22)-H(22A)	0.9800	C(22)-H(22B)	0.9800
C(23)-H(23A)	0.9800	C(23)-H(23B)	1.551(2)
C(23)-H(23C)	1.551(1)	C(24)-H(24A)	0.9800
C(24)-H(24B)	0.9800	C(24)-H(24C)	0.9800
C(25)-H(25A)	0.9800	C(25)-H(25B)	0.9800
C(25)-H(25C)	0.9800	C(26)-H(26A)	0.9800
C(26)-H(26B)	0.9800	C(26)-H(26C)	0.9800
C(27)-H(27A)	0.9800	C(27)-H(27B)	0.9800
C(27)-H(27C)	0.9800	C(28)-H(28A)	0.9800
C(28)-H(28B)	0.9800	C(29)-C(31)	1.531(1)
C(29)-C(32)	1.549(8)	C(29)-C(36)	1.373(8)
C(30)-H(30A)	0.9800	C(30)-H(30B)	0.9800
C(30)-H(30C)	0.9800	C(31)-H(31A)	0.9800
C(31)-H(31B)	0.9800	C(31)-H(31C)	0.9800
C(32)-H(32A)	0.9800	C(32)-H(32B)	1.560(8)
C(32)-H(32C)	0.9800	C(33)-C(34)	1.504(8)
C(34)-C(35)	1.396(8)	C(35)-H(35)	0.9500
C(36)-H(36)	0.9500	C(37)-C(38)	1.352(8)
C(37)-H(37)	0.9500	C(38)-C(39)	1.502(7)
C(40)-C(44)	1.423(8)	C(40)-C(41)	1.433(8)
C(40)-C(45)	1.503(8)	C(41)-C(42)	1.434(8)
C(41)-C(46)	1.507(8)	C(42)-C(43)	1.438(8)
C(42)-C(47)	1.491(8)	C(43)-C(44)	1.423(8)
C(43)-C(48)	1.501(1)	C(44)-C(49)	1.510(8)
C(45)-H(45A)	0.9800	C(45)-H(45B)	0.9800
C(45)-H(45C)	0.9800	C(46)-H(46A)	0.9800
C(46)-H(46B)	0.9800	C(46)-H(46C)	0.9800
C(47)-H(47A)	0.9800	C(47)-H(47B)	0.9800
C(47)-H(47C)	0.9800	C(48)-H(48A)	0.9800
C(48)-H(48B)	0.9800	C(49)-H(49A)	0.9800
C(49)-H(49B)	0.9800	C(49)-H(49C)	0.9800
Cl(1)-C(50)	1.961(2)	Cl(2)-C(51)	1.961(2)
Cl(2)-C(50)	1.531(1)	Cl(3)-C(51)	0.9900
C(50)-H(50B)	0.9900	Cl(3)-C(51)	1.741(1)
Cl(4)-C(51)	1.681(1)	C(51)-H(51A)	0.9900
C(51)-H(51B)	0.9900		
C(42)-Fe(1)-C(43)	41.0(2)	C(42)-Fe(1)-C(7)	105.1(2)
C(43)-Fe(1)-C(7)	118.6(2)	C(42)-Fe(1)-C(8)	121.9(2)
C(43)-Fe(1)-C(6)	105.4(2)	C(7)-Fe(1)-C(6)	40.4(2)
C(7)-Fe(1)-C(8)	124.7(2)	C(7)-Fe(1)-C(41)	159.7(2)
C(7)-Fe(1)-C(41)	124.3(2)	C(8)-Fe(1)-C(41)	121.4(2)
C(42)-Fe(1)-C(9)	157.9(2)	C(43)-Fe(1)-C(9)	121.4(2)
C(7)-Fe(1)-C(9)	69.7(2)	C(8)-Fe(1)-C(9)	40.6(2)
C(41)-Fe(1)-C(9)	159.2(2)	C(42)-Fe(1)-C(40)	68.4(2)
C(43)-Fe(1)-C(40)	67.9(2)	C(7)-Fe(1)-C(40)	162.4(2)

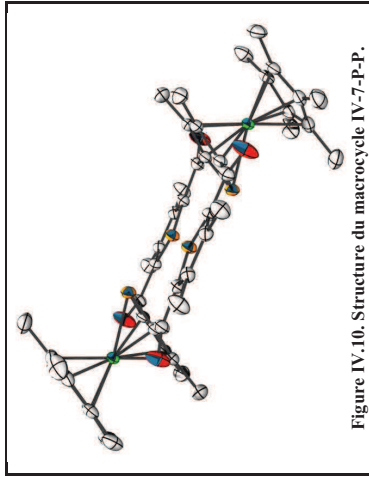


Figure IV.10. Structure du macrocycle IV-7-P-P.

Compound	em485
Molecular formula	C ₆₆ H ₄₂ Fe ₂ O ₆ P ₄ ·2(C ₁₆ H ₃₀ KN ₂ O ₆) ₂ (C ₂ H ₅ N)
Molecular weight	1783.64
Crystal habit	Red Block
Crystal dimensions(mm)	0.40x0.30x0.26
Crystal system	triclinic
Space group	P-1
a(Å)	13.995(1)
b(Å)	14.050(1)
c(Å)	14.447(1)
α(°)	108.305(1)
β(°)	106.230(1)
γ(°)	109.092(1)
V(Å ³)	2305.8(3)
Z	1
d(g·cm ⁻³)	1.285
F(000)	944
μ(cm ⁻¹)	0.538
Absorption corrections	multi-scan ; 0.8137 min, 0.8728 max
Diffractometer	KappaCCD
X-ray source	MoKα
λ(Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(1)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	29.97
HKL ranges	-19 17 ; -19 19 ; -19 20
Reflections measured	28523
Unique data	13331
Rint	0.0214
Reflections used	10339
Criterion	I > 2σ(I)
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	constr
Parameters refined	526
Reflections / parameter	19
wR2	0.0999
R1	0.0358
Weights a, b	0.0498 , 0.1565
GoF	1.059
difference peak / hole (e Å ⁻³)	0.580(0.051) / -0.414(0.051)

Table 3 . Bond lengths (Å) and angles (deg) for em485

Fe(1)-C(18)	2.049(1)	Fe(1)-C(3)	2.052(1)
Fe(1)-C(17)	2.063(1)	Fe(1)-C(4)	2.055(1)
Fe(1)-C(19)	2.063(2)	Fe(1)-C(16)	2.066(1)
Fe(1)-C(15)	2.084(1)	Fe(1)-C(5)	2.103(1)
Fe(1)-C(2)	2.116(1)	Fe(1)-P(1)	2.2928(4)
P(1)-C(2)	1.775(1)	P(1)-C(5)	1.779(1)
P(2)-C(7)	1.752(1)	P(2)-C(10)#2	1.752(1)
O(1)-C(1)	1.240(2)	O(2)-C(6)	1.240(2)
O(1)-C(10)	1.457(2)	O(1)-C(2)	1.507(2)
O(3)-C(13)	1.457(2)	O(3)-C(4)	1.453(2)
O(3)-C(1)	1.507(2)	O(3)-C(6)	1.513(2)
C(4)-C(12)	1.510(2)	C(5)-C(6)	1.513(2)
C(6)-C(7)	1.460(2)	C(7)-C(8)	1.435(2)
C(8)-C(9)	1.387(2)	C(8)-C(13)	1.517(2)
C(9)-C(10)#2	1.439(2)	C(9)-C(14)	1.510(2)
C(10)-C(9)#2	1.439(2)	C(10)-P(2)#2	1.752(1)
C(11)-H(11A)	0.9800	C(11)-H(11B)	0.9800
C(11)-H(11C)	0.9800	C(12)-H(12A)	0.9800
C(12)-H(12B)	0.9800	C(12)-H(12C)	0.9800
C(13)-H(13A)	0.9800	C(13)-H(13B)	0.9800
C(13)-H(13C)	0.9800	C(14)-H(14A)	0.9800
C(15)-C(16)	1.428(2)	C(15)-C(19)	1.431(2)
C(15)-C(20)	1.450(2)	C(16)-C(19)	1.426(2)
C(17)-C(22)	1.503(2)	C(17)-C(18)	1.426(2)
C(17)-C(23)	1.501(2)	C(19)-C(18)	1.426(2)
C(20)-H(20A)	0.9800	C(20)-H(20B)	0.9800
C(20)-H(20C)	0.9800	C(21)-H(21A)	0.9800
C(21)-H(21B)	0.9800	C(21)-H(21C)	0.9800
C(22)-H(22A)	0.9800	C(22)-H(22B)	0.9800
C(22)-H(22C)	0.9800	C(23)-H(23A)	0.9800
C(23)-H(23B)	0.9800	C(23)-H(23C)	0.9800
C(24)-H(24A)	0.9800	C(24)-H(24B)	0.9800
K(1)-O(3)	0.9800	K(1)-O(5)	2.760(1)
K(1)-O(6)	2.791(1)	K(1)-O(4)	2.793(1)
K(1)-O(7)	2.795(1)	K(1)-O(1)	2.806(1)
K(1)-O(2)	2.844(1)	K(1)-O(8)	2.818(2)
O(1)-N(1)	2.937(2)	O(1)-C(25)	1.418(2)
O(3)-C(36)	1.423(2)	O(4)-C(26)	1.425(2)
O(4)-C(27)	1.426(2)	O(5)-C(28)	1.426(2)
O(5)-C(29)	1.426(2)	O(6)-C(31)	1.419(2)
O(6)-C(30)	1.426(2)	O(7)-C(33)	1.422(2)
O(7)-C(32)	1.430(2)	O(8)-C(34)	1.420(2)
O(8)-C(35)	1.429(2)	N(1)-C(37)	1.134(2)
N(2)-C(39)	1.133(2)	C(25)-C(26)	1.495(2)
C(25)-H(25A)	0.9900	C(25)-H(25B)	0.9900
C(26)-H(26A)	0.9900	C(26)-H(26B)	0.9900
C(27)-C(28)	1.500(2)	C(27)-H(27A)	0.9900
C(27)-H(27B)	0.9900	C(28)-H(28A)	0.9900
C(28)-H(28B)	0.9900	C(29)-C(30)	1.452(2)
C(29)-H(29A)	0.9900	C(30)-H(30A)	0.9900
C(30)-H(30B)	0.9900	C(31)-H(31A)	0.9900
C(31)-C(32)	1.497(2)	C(31)-H(31B)	0.9900
C(32)-H(32A)	0.9900	C(32)-H(32B)	1.452(2)
C(33)-C(34)	0.9900	C(33)-H(33B)	0.9900
C(34)-H(34A)	0.9900	C(34)-H(34B)	0.9900
C(35)-C(36)	1.495(2)	C(35)-H(35A)	0.9900
C(35)-H(35B)	0.9900	C(36)-H(36A)	0.9900
C(36)-H(36B)	0.9900	C(37)-C(38)	1.446(2)
C(38)-H(38A)	0.9800	C(38)-H(38B)	0.9800
C(38)-H(38C)	0.9800	C(39)-C(40)	1.466(3)
C(40)-H(40A)	0.9800	C(40)-H(40B)	0.9800
C(40)-C(41)	0.9900	N(3)-C(41)	1.120(3)
C(41)-C(42)	0.9800	C(41)-H(42A)	0.9800
C(42)-H(42B)	0.9800	C(42)-H(42C)	0.9800
C(18)-Fe(1)-C(3)	163.92(6)	C(18)-Fe(1)-C(17)	40.73(6)
C(3)-Fe(1)-C(17)	125.89(6)	C(18)-Fe(1)-C(4)	125.96(6)
C(3)-Fe(1)-C(4)	40.83(5)	C(17)-Fe(1)-C(4)	104.88(6)
C(18)-Fe(1)-C(19)	68.58(6)	C(3)-Fe(1)-C(19)	153.61(6)
C(17)-Fe(1)-C(19)	68.24(6)	C(4)-Fe(1)-C(19)	165.34(6)
C(18)-Fe(1)-C(16)	68.29(6)	C(3)-Fe(1)-C(16)	107.11(5)
C(17)-Fe(1)-C(16)	40.69(5)	C(4)-Fe(1)-C(16)	116.00(6)
C(19)-Fe(1)-C(16)	67.86(6)	C(18)-Fe(1)-C(15)	68.20(6)
C(3)-Fe(1)-C(15)	118.97(5)	C(17)-Fe(1)-C(15)	145.55(6)
C(4)-Fe(1)-C(15)	43.52(5)	C(19)-Fe(1)-C(15)	105.55(5)
C(18)-Fe(1)-C(15)	69.25(6)	C(17)-Fe(1)-C(15)	113.49(5)
C(4)-Fe(1)-C(15)	40.55(5)	C(19)-Fe(1)-C(15)	129.16(5)
C(16)-Fe(1)-C(15)	147.35(6)	C(15)-Fe(1)-C(15)	168.99(5)
C(18)-Fe(1)-C(2)	154.91(6)	C(3)-Fe(1)-C(2)	40.02(5)
C(17)-Fe(1)-C(2)	163.33(5)	C(4)-Fe(1)-C(2)	69.46(5)

C(19) - Fe(1) - C(2)	120.76(6)	C(16) - Fe(1) - C(2)	126.44(5)
C(15) - Fe(1) - C(2)	108.66(5)	C(5) - Fe(1) - C(2)	72.91(5)
C(18) - Fe(1) - P(1)	112.75(4)	C(3) - Fe(1) - P(1)	75.84(4)
C(17) - Fe(1) - P(1)	148.34(4)	C(4) - Fe(1) - P(1)	76.04(4)
C(19) - Fe(1) - P(1)	102.82(4)	C(16) - Fe(1) - P(1)	165.14(4)
C(15) - Fe(1) - P(1)	125.31(4)	C(5) - Fe(1) - P(1)	47.51(4)
C(2) - Fe(1) - P(1)	47.26(3)	C(2) - P(1) - C(5)	89.73(6)
C(2) - Fe(1) - P(1)	61.13(4)	C(5) - P(1) - Fe(1)	60.66(4)
C(2) - P(1) - Fe(1)	91.07(6)	O(1) - C(1) - Fe(1)	123.7(1)
O(1) - C(1) - C(2)	120.5(1)	C(10) - C(1) - C(2)	115.7(1)
C(3) - C(2) - C(1)	120.8(1)	C(3) - C(2) - P(1)	115.0(1)
C(1) - C(2) - P(1)	125.4(1)	P(1) - C(2) - Fe(1)	77.39(7)
C(2) - C(3) - Fe(1)	112.4(1)	P(1) - C(2) - C(1)	111.0(1)
C(2) - C(3) - C(11)	123.9(1)	C(2) - C(3) - C(11)	123.5(1)
C(4) - C(3) - Fe(1)	123.9(1)	C(2) - C(3) - C(11)	123.5(1)
C(4) - C(3) - C(11)	123.9(1)	C(2) - C(3) - C(11)	123.5(1)
C(5) - C(4) - C(12)	111.8(1)	C(5) - C(4) - Fe(1)	71.72(8)
C(3) - C(4) - C(12)	129.0(1)	C(5) - C(4) - Fe(1)	71.72(8)
C(3) - C(4) - Fe(1)	69.48(8)	C(12) - C(4) - Fe(1)	130.9(1)
C(4) - C(5) - C(6)	122.4(1)	C(4) - C(5) - P(1)	113.1(1)
C(6) - C(5) - P(1)	124.2(1)	C(4) - C(5) - Fe(1)	68.07(7)
C(6) - C(5) - Fe(1)	134.1(1)	P(1) - C(5) - Fe(1)	71.84(5)
O(2) - C(6) - C(5)	123.6(1)	O(2) - C(6) - C(5)	126.8(1)
O(2) - C(6) - C(7)	123.6(1)	O(2) - C(6) - C(5)	126.8(1)
C(8) - C(7) - C(6)	111.7(1)	C(6) - C(7) - P(2)	121.2(1)
C(8) - C(7) - P(2)	122.8(1)	C(6) - C(7) - P(2)	121.2(1)
C(7) - C(8) - C(13)	122.8(1)	C(6) - C(7) - P(2)	121.2(1)
C(7) - C(8) - C(13)	122.8(1)	C(6) - C(7) - P(2)	121.2(1)
C(8) - C(9) - C(14)	126.7(1)	C(10) - C(9) - C(14)	122.5(1)
C(9) - C(10) - P(2) #2	126.7(1)	C(10) - C(9) - C(14)	122.5(1)
C(1) - C(10) - P(2) #2	121.7(1)	C(3) - C(11) - H(11A)	109.5
C(3) - C(11) - H(11B)	109.5	H(11A) - C(11) - H(11B)	109.5
C(3) - C(11) - H(11C)	109.5	H(11A) - C(11) - H(11C)	109.5
H(11B) - C(11) - H(11C)	109.5	C(4) - C(12) - H(12A)	109.5
C(4) - C(12) - H(12B)	109.5	H(12A) - C(12) - H(12B)	109.5
C(4) - C(12) - H(12C)	109.5	H(12A) - C(12) - H(12C)	109.5
C(5) - C(13) - H(13A)	109.5	C(8) - C(13) - H(13A)	109.5
C(8) - C(13) - H(13B)	109.5	H(13A) - C(13) - H(13B)	109.5
C(8) - C(13) - H(13C)	109.5	H(13A) - C(13) - H(13C)	109.5
H(13B) - C(13) - H(13C)	109.5	C(9) - C(14) - H(14A)	109.5
C(9) - C(14) - H(14B)	109.5	H(14A) - C(14) - H(14B)	109.5
C(9) - C(14) - H(14C)	109.5	H(14A) - C(14) - H(14C)	109.5
H(14B) - C(14) - H(14C)	109.5	C(16) - C(15) - C(19)	107.5(1)
C(16) - C(15) - Fe(1)	126.5(1)	C(19) - C(15) - C(20)	125.9(1)
C(16) - C(15) - Fe(1)	69.22(8)	C(19) - C(15) - Fe(1)	69.22(8)
C(20) - C(15) - Fe(1)	130.5(1)	C(15) - C(16) - C(17)	108.3(1)
C(15) - C(16) - C(21)	125.6(1)	C(17) - C(16) - C(21)	126.0(1)
C(15) - C(16) - Fe(1)	70.53(8)	C(17) - C(16) - Fe(1)	69.14(8)
C(21) - C(16) - Fe(1)	128.3(1)	C(18) - C(17) - C(22)	107.8(1)
C(18) - C(17) - C(22)	125.1(1)	C(16) - C(17) - C(22)	127.1(1)
C(18) - C(17) - Fe(1)	69.50(8)	C(16) - C(17) - Fe(1)	70.16(8)
C(22) - C(17) - Fe(1)	127.2(1)	C(19) - C(18) - C(23)	108.0(1)
C(19) - C(18) - C(23)	127.2(1)	C(19) - C(18) - C(23)	108.0(1)
C(19) - C(18) - Fe(1)	70.24(8)	C(17) - C(18) - Fe(1)	69.77(8)
C(23) - C(18) - Fe(1)	126.0(1)	C(17) - C(18) - Fe(1)	69.77(8)
C(18) - C(19) - C(24)	126.0(1)	C(15) - C(19) - C(24)	125.5(1)
C(18) - C(19) - Fe(1)	69.18(8)	C(15) - C(19) - Fe(1)	70.59(8)
C(24) - C(19) - Fe(1)	128.4(1)	C(15) - C(20) - H(20A)	109.5
C(15) - C(20) - H(20B)	109.5	H(20A) - C(20) - H(20B)	109.5
C(15) - C(20) - H(20C)	109.5	H(20A) - C(20) - H(20C)	109.5
H(20B) - C(20) - H(20C)	109.5	C(16) - C(21) - H(21A)	109.5
C(16) - C(21) - H(21B)	109.5	H(21A) - C(21) - H(21B)	109.5
C(16) - C(21) - H(21C)	109.5	C(17) - C(21) - H(21C)	109.5
H(21B) - C(21) - H(21C)	109.5	C(17) - C(22) - H(22A)	109.5
C(17) - C(22) - H(22B)	109.5	H(22A) - C(22) - H(22B)	109.5
C(17) - C(22) - H(22C)	109.5	H(22A) - C(22) - H(22C)	109.5
H(22B) - C(22) - H(22C)	109.5	C(18) - C(23) - H(23A)	109.5
C(18) - C(23) - H(23B)	109.5	H(23A) - C(23) - H(23B)	109.5
C(18) - C(23) - H(23C)	109.5	H(23A) - C(23) - H(23C)	109.5
H(23B) - C(23) - H(23C)	109.5	C(19) - C(24) - H(24A)	109.5
C(19) - C(24) - H(24B)	109.5	H(24A) - C(24) - H(24B)	109.5
C(19) - C(24) - H(24C)	109.5	H(24A) - C(24) - H(24C)	109.5
H(24B) - C(24) - H(24C)	109.5	O(5) - K(1) - O(3)	120.65(3)
O(5) - K(1) - O(4)	61.49(3)	O(3) - K(1) - O(4)	59.82(3)
O(5) - K(1) - O(6)	60.04(3)	O(3) - K(1) - O(6)	176.96(3)
O(4) - K(1) - O(6)	120.28(3)	O(5) - K(1) - O(7)	119.10(3)
O(3) - K(1) - O(7)	118.77(3)	O(4) - K(1) - O(7)	175.82(3)
O(6) - K(1) - O(8)	61.37(3)	O(5) - K(1) - O(8)	177.89(3)
O(3) - K(1) - O(8)	60.54(3)	O(4) - K(1) - O(8)	119.36(3)
O(6) - K(1) - O(8)	118.67(3)	O(7) - K(1) - O(8)	60.21(3)
O(5) - K(1) - N(2)	95.19(4)	O(3) - K(1) - N(2)	77.23(4)
O(7) - K(1) - N(2)	95.23(4)	O(6) - K(1) - N(2)	80.77(4)
O(5) - K(1) - N(1)	82.26(4)	O(3) - K(1) - N(1)	104.75(4)
O(4) - K(1) - N(1)	89.16(4)	O(6) - K(1) - N(1)	72.29(4)
O(7) - K(1) - N(1)	95.02(5)	O(8) - K(1) - N(1)	95.77(4)
N(2) - K(1) - N(1)	177.32(5)	C(25) - O(3) - C(36)	112.1(1)
C(25) - O(3) - K(1)	116.69(8)	C(36) - O(3) - K(1)	113.3(1)

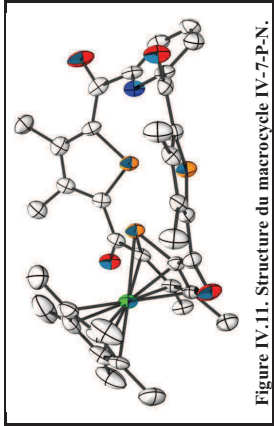
C(26) - O(4) - C(27)	111.7(1)	C(26) - O(4) - K(1)	115.00(8)
C(27) - O(4) - K(1)	111.74(8)	C(28) - O(5) - C(29)	112.6(1)
C(28) - O(5) - K(1)	114.85(8)	C(29) - O(5) - K(1)	114.90(8)
C(31) - O(6) - K(1)	112.4(1)	C(31) - O(6) - K(1)	114.14(8)
C(30) - O(6) - C(30)	117.0(1)	C(33) - O(7) - C(32)	111.8(1)
C(33) - O(7) - K(1)	115.5(1)	C(34) - O(8) - K(1)	112.58(8)
C(34) - O(8) - C(35)	112.0(1)	C(34) - O(8) - K(1)	112.3(1)
C(35) - O(8) - K(1)	113.7(1)	C(37) - N(1) - K(1)	122.2(1)
C(39) - N(2) - K(1)	119.3(1)	O(3) - C(25) - C(26)	108.7(1)
O(3) - C(25) - H(25A)	110.0	C(26) - C(25) - H(25A)	110.0
H(25A) - C(25) - H(25B)	108.3	C(26) - C(25) - H(25B)	110.9
O(4) - C(26) - H(26A)	111.0	C(26) - C(26) - H(26A)	108.3(1)
O(4) - C(26) - H(26B)	111.0	C(25) - C(26) - H(26B)	110.0
H(26A) - C(26) - H(26B)	108.4	O(4) - C(27) - C(28)	109.1(1)
O(4) - C(27) - H(27A)	109.9	C(28) - C(27) - H(27A)	109.9
O(4) - C(27) - H(27B)	109.9	C(28) - C(27) - H(27B)	109.9
O(5) - C(28) - H(28A)	109.8	C(27) - C(28) - H(28A)	109.8
O(5) - C(28) - H(28B)	109.8	C(27) - C(28) - H(28B)	109.8
H(28A) - C(28) - H(28B)	108.3	O(5) - C(29) - C(30)	108.8(1)
O(5) - C(29) - H(29A)	109.9	C(30) - C(29) - H(29A)	109.9
O(5) - C(29) - H(29B)	109.9	C(30) - C(29) - H(29B)	109.9
H(29A) - C(29) - H(29B)	108.3	O(6) - C(30) - C(29)	109.3(1)
O(6) - C(30) - H(30A)	109.8	C(29) - C(30) - H(30A)	109.8
O(6) - C(30) - H(30B)	109.3	C(29) - C(30) - H(30B)	109.8
H(30A) - C(30) - H(30B)	109.3	O(6) - C(31) - C(32)	108.6(1)
O(6) - C(31) - H(31A)	109.9	C(32) - C(31) - H(31A)	109.9
O(6) - C(31) - H(31B)	109.9	C(32) - C(31) - H(31B)	109.9
H(31A) - C(31) - H(31B)	108.3	O(7) - C(32) - C(31)	110.1(1)
O(7) - C(32) - H(32A)	109.6	C(31) - C(32) - H(32A)	109.6
O(7) - C(32) - H(32B)	109.6	C(31) - C(32) - H(32B)	109.6
H(32A) - C(32) - H(32B)	108.2	O(7) - C(33) - C(34)	109.4(1)
O(7) - C(33) - H(33A)	109.8	C(34) - C(33) - H(33A)	109.8
O(7) - C(33) - H(33B)	109.8	C(34) - C(33) - H(33B)	109.8
H(33A) - C(33) - H(33B)	108.2	O(8) - C(34) - C(33)	108.5(1)
O(8) - C(34) - H(34A)	110.0	C(33) - C(34) - H(34A)	110.0
O(8) - C(34) - H(34B)	108.4	C(33) - C(34) - H(34B)	110.0
H(34A) - C(34) - H(34B)	110.0	C(36) - C(35) - H(35A)	110.0
O(8) - C(35) - H(35A)	110.0	C(36) - C(35) - H(35B)	110.0
O(8) - C(35) - H(35B)	110.0	O(3) - C(36) - C(35)	108.8(1)
H(35A) - C(35) - H(35B)	108.3	C(35) - C(36) - C(35)	109.9
O(3) - C(36) - H(36A)	109.9	C(35) - C(36) - H(36A)	109.9
O(3) - C(36) - H(36B)	109.9	N(1) - C(37) - C(38)	179.5(2)
H(36A) - C(36) - H(36B)	108.3	C(37) - C(38) - H(38B)	109.5
C(37) - C(38) - H(38C)	109.5	C(37) - C(38) - H(38C)	109.5
H(38A) - C(38) - H(38B)	109.5	H(38B) - C(38) - H(38C)	109.5
H(38A) - C(38) - H(38C)	109.5	C(39) - C(40) - H(40A)	109.5
N(2) - C(39) - C(40)	178.2(2)	C(39) - C(40) - H(40A)	109.5
C(39) - C(40) - H(40B)	109.5	H(40A) - C(40) - H(40B)	109.5
C(39) - C(40) - H(40C)	109.5	H(40B) - C(40) - H(40C)	109.5
C(41) - C(42) - H(42A)	109.5	C(41) - C(42) - H(42B)	179.2(3)
C(41) - C(42) - H(42B)	109.5	C(42) - C(43) - H(43A)	109.5
H(42A) - C(42) - H(42B)	109.5	H(42B) - C(42) - H(42C)	109.5

Estimated standard deviations are given in the parenthesis.

Symmetry operators ::

1: x, y, z

2: -x, -y, -z



Compound	ae490
Molecular formula	C ₆₁ H ₈₄ FeK ₂ NO ₁₆ P ₃ C ₂ H ₃ N
Molecular weight	1355.31
Crystal habit	Red Plate
Crystal dimensions(mm)	0.22x0.18x0.02
Crystal system	monoclinic
Space group	P2 ₁ /c
a(Å)	17.606(1)
b(Å)	16.733(1)
c(Å)	27.421(1)
α(°)	90.00
β(°)	125.457(2)
γ(°)	90.00
V(Å ³)	6580.2(6)
Z	4
d(g·cm ⁻³)	1.368
F(000)	2864
μ(cm ⁻¹)	0.496
Absorption corrections	multi-scan ; 0.8987 min, 0.9902 max
Diffractometer	KappaCCD
X-ray source	MoKα
λ(Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(1)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	25.02
HKL ranges	-20 19 ; -19 19 ; -31 32
Reflections measured	58201
Unique data	11469
Rint	0.0889
Reflections used	8816
Criterion	I > 2σI
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	constr
Parameters refined	796
Reflections / parameter	11
wR2	0.1540
R1	0.0937
Weights a, b	0.0001 ; 27.554
Gof	1.229
difference peak / hole (e Å ⁻³)	0.610(0.077) / -0.407(0.077)

Table 3 . Bond lengths (Å) and angles (deg) for ae490

Fe(1) -C(28)	2.048(6)	Fe(1) -C(2)	2.050(5)
Fe(1) -C(29)	2.050(5)	Fe(1) -C(30)	2.053(6)
Fe(1) -C(31)	2.057(6)	Fe(1) -C(32)	2.058(6)
Fe(1) -C(3)	2.061(6)	Fe(1) -C(4)	2.098(5)
Fe(1) -C(1)	2.108(5)	Fe(1) -P(1)	2.279(2)
K(1) -O(3)	2.741(4)	K(1) -O(9)	2.811(4)
K(1) -O(10)	2.837(4)	K(1) -O(5)	2.838(4)
K(1) -O(8)	2.873(4)	K(1) -O(7)	2.873(4)
K(1) -O(6)	2.905(4)	K(1) -C(15)	3.457(5)
K(1) -C(14)	3.510(6)	K(1) -C(16)	3.556(6)
K(2) -O(15)	2.772(4)	K(2) -O(12)	2.771(4)
K(2) -O(14)	2.768(4)	K(2) -O(13)	2.767(5)
K(2) -O(11)	2.905(5)	K(2) -C(13)	2.946(6)
K(2) -C(18)	3.072(6)	K(2) -C(17)	3.308(5)
K(2) -C(19)	3.412(5)	K(2) -C(54)	3.54(1)
P(1) -C(1)	1.775(5)	P(1) -C(4)	1.786(6)
P(2) -C(6)	1.752(6)	P(2) -C(9)	1.759(6)
P(3) -C(17)	1.753(5)	P(3) -C(20)	1.757(5)
O(1) -C(5)	1.243(6)	O(2) -C(10)	1.244(6)
O(3) -C(16)	1.238(6)	O(4) -C(21)	1.240(6)
O(5) -C(38)	1.424(7)	O(5) -C(49)	1.425(7)
O(6) -C(40)	1.421(7)	O(6) -C(39)	1.428(7)
O(7) -C(41)	1.418(7)	O(7) -C(42)	1.424(7)
O(8) -C(43)	1.424(7)	O(8) -C(44)	1.433(7)
O(9) -C(45)	1.424(7)	O(9) -C(46)	1.425(7)
O(10) -C(48)	1.426(7)	O(10) -C(47)	1.428(7)
O(11) -C(50)	1.30(1)	O(11) -C(51)	1.392(8)
O(12) -C(52)	1.35(1)	O(12) -C(53)	1.38(1)
O(13) -C(54)	1.28(1)	O(13) -C(55)	1.34(1)
O(14) -C(56)	1.398(8)	O(14) -C(53)	1.41(1)
O(15) -C(57)	1.391(8)	O(15) -C(58)	1.417(8)
O(16) -C(60)	1.30(1)	O(16) -C(59)	1.363(8)
N(1) -C(15)	1.343(7)	N(1) -C(11)	1.356(7)
C(1) -C(2)	1.433(7)	C(1) -C(21)	1.490(7)
C(2) -C(3)	1.419(8)	C(2) -C(22)	1.508(8)
C(3) -C(4)	1.433(8)	C(3) -C(23)	1.514(8)
C(4) -C(5)	1.503(7)	C(5) -C(6)	1.457(8)
C(6) -C(7)	1.423(8)	C(7) -C(8)	1.400(8)
C(7) -C(9)	1.515(8)	C(8) -C(10)	1.427(8)
C(8) -C(25)	1.514(8)	C(9) -C(10)	1.427(8)
C(10) -C(11)	1.528(8)	C(11) -C(12)	1.379(8)
C(12) -C(13)	1.38(1)	C(12) -H(12)	0.9500
C(13) -C(14)	1.386(8)	C(13) -H(13)	0.9500
C(14) -C(15)	1.382(8)	C(14) -H(14)	0.9500
C(15) -C(16)	1.534(7)	C(16) -C(17)	1.434(7)
C(17) -C(18)	1.444(7)	C(18) -C(19)	1.384(7)
C(18) -C(26)	1.505(8)	C(19) -C(20)	1.415(7)
C(19) -C(27)	1.506(7)	C(20) -C(21)	1.471(8)
C(22) -H(22A)	0.9800	C(22) -H(22B)	0.9800
C(22) -H(22C)	0.9800	C(23) -H(23A)	0.9800
C(23) -H(23B)	0.9800	C(23) -H(23C)	0.9800
C(24) -H(24A)	0.9800	C(24) -H(24B)	0.9800
C(24) -H(24C)	0.9800	C(25) -H(25A)	0.9800
C(25) -H(25B)	0.9800	C(25) -H(25C)	0.9800
C(26) -H(26A)	0.9800	C(26) -H(26B)	0.9800
C(26) -H(26C)	0.9800	C(27) -H(27A)	0.9800
C(27) -H(27B)	0.9800	C(27) -H(27C)	0.9800
C(28) -C(29)	1.398(8)	C(28) -C(32)	1.43(1)
C(28) -C(33)	1.508(8)	C(29) -C(30)	1.432(8)
C(29) -C(34)	1.50(1)	C(30) -C(31)	1.42(1)
C(30) -C(35)	1.50(1)	C(31) -C(32)	1.40(1)
C(31) -C(36)	1.51(1)	C(32) -C(37)	1.51(1)
C(33) -H(33A)	0.9800	C(33) -H(33B)	0.9800
C(33) -H(33C)	0.9800	C(34) -H(34A)	0.9800
C(34) -H(34B)	0.9800	C(34) -H(34C)	0.9800
C(35) -H(35A)	0.9800	C(35) -H(35B)	0.9800
C(35) -H(35C)	0.9800	C(36) -H(36A)	0.9800
C(36) -H(36B)	0.9800	C(36) -H(36C)	0.9800
C(37) -H(37A)	0.9800	C(37) -H(37B)	0.9800
C(37) -H(37C)	0.9800	C(38) -C(39)	1.50(1)
C(38) -H(38A)	0.9900	C(38) -H(38B)	0.9900
C(39) -H(39A)	0.9900	C(39) -H(39B)	0.9900
C(40) -C(41)	1.50(1)	C(40) -H(40A)	0.9900
C(41) -H(41B)	0.9900	C(41) -H(41A)	0.9900
C(42) -H(42A)	0.9900	C(42) -C(43)	1.48(1)
C(43) -H(43A)	0.9900	C(43) -H(43B)	0.9900
C(44) -C(45)	1.48(1)	C(44) -H(44A)	0.9900
C(44) -H(44B)	0.9900	C(45) -H(45A)	0.9900
C(45) -H(45B)	0.9900	C(46) -H(46A)	1.92(18)
C(46) -H(46B)	0.9900	C(47) -H(47A)	0.9900
C(47) -H(47B)	0.9900	C(48) -H(48A)	0.9900
C(48) -C(49)	1.50(1)	C(48) -H(48B)	0.9900
C(49) -H(49B)	0.9900	C(50) -C(51)	1.39(1)
C(50) -H(50A)	0.9900	C(50) -H(50B)	0.9900

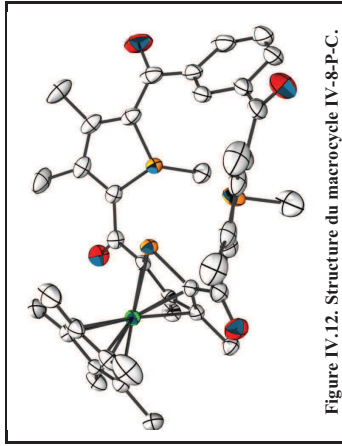
C(51)-H(51A)	0.9900	C(51)-H(51B)	0.9900
C(52)-C(53)	1.35(1)	C(52)-H(52A)	0.9900
C(52)-H(52B)	0.9900	C(53)-H(53A)	0.9900
C(53)-H(53B)	0.9900	C(54)-C(55)	1.36(1)
C(54)-H(54A)	0.9900	C(54)-H(54B)	0.9900
C(55)-H(55A)	0.9900	C(55)-H(55B)	0.9900
C(56)-C(57)	1.47(1)	C(56)-H(56A)	0.9900
C(56)-H(56B)	0.9900	C(57)-H(57A)	0.9900
C(57)-H(57B)	0.9900	C(58)-C(59)	1.35(1)
C(58)-H(58A)	0.9900	C(58)-H(58B)	0.9900
C(59)-H(59A)	0.9900	C(59)-H(59B)	0.9900
C(60)-C(61)	0.9900	C(60)-H(60A)	0.9900
C(61)-H(60B)	0.9900	N(2)-H(20A)	1.10(1)
C(61)-H(60B)	0.9900	N(2)-H(20B)	1.10(1)
C(62)-C(63)	1.41(1)	C(63)-H(63A)	0.9800
C(62)-C(63)	0.9800	C(63)-H(63C)	0.9800

C(28)-Fe(1)-C(2)	123.4(2)	C(28)-Fe(1)-C(29)	39.9(2)
C(2)-Fe(1)-C(30)	106.9(2)	C(29)-Fe(1)-C(30)	67.7(2)
C(28)-Fe(1)-C(31)	121.7(3)	C(2)-Fe(1)-C(31)	40.9(2)
C(29)-Fe(1)-C(31)	67.6(3)	C(2)-Fe(1)-C(32)	157.7(3)
C(28)-Fe(1)-C(32)	68.2(2)	C(30)-Fe(1)-C(31)	40.4(3)
C(29)-Fe(1)-C(32)	40.7(2)	C(30)-Fe(1)-C(32)	160.4(2)
C(31)-Fe(1)-C(32)	67.9(2)	C(31)-Fe(1)-C(32)	67.7(3)
C(31)-Fe(1)-C(33)	67.9(2)	C(32)-Fe(1)-C(33)	123.5(2)
C(32)-Fe(1)-C(33)	40.3(3)	C(33)-Fe(1)-C(34)	123.5(2)
C(30)-Fe(1)-C(3)	107.3(2)	C(31)-Fe(1)-C(3)	122.7(3)
C(32)-Fe(1)-C(3)	158.4(3)	C(28)-Fe(1)-C(4)	160.1(2)
C(29)-Fe(1)-C(4)	69.4(2)	C(29)-Fe(1)-C(4)	157.7(2)
C(30)-Fe(1)-C(4)	121.1(2)	C(31)-Fe(1)-C(4)	106.5(2)
C(32)-Fe(1)-C(4)	122.7(2)	C(3)-Fe(1)-C(4)	40.3(2)
C(28)-Fe(1)-C(1)	106.4(2)	C(2)-Fe(1)-C(1)	40.3(2)
C(29)-Fe(1)-C(1)	119.4(2)	C(30)-Fe(1)-C(1)	155.6(2)
C(31)-Fe(1)-C(1)	161.4(3)	C(32)-Fe(1)-C(1)	124.2(2)
C(3)-Fe(1)-C(2)	69.2(2)	C(4)-Fe(1)-C(2)	72.8(2)
C(28)-Fe(1)-P(1)	116.4(2)	C(2)-Fe(1)-P(1)	76.5(2)
C(29)-Fe(1)-P(1)	154.2(2)	C(30)-Fe(1)-P(1)	156.8(2)
C(31)-Fe(1)-P(1)	117.9(2)	C(32)-Fe(1)-P(1)	100.0(2)
C(1)-Fe(1)-P(1)	77.5(2)	C(3)-Fe(1)-P(1)	70.3(2)
C(3)-K(1)-O(10)	90.9(1)	O(3)-K(1)-O(9)	89.1(1)
O(3)-K(1)-O(10)	79.9(1)	O(9)-K(1)-O(10)	59.1(1)
O(10)-K(1)-O(5)	99.9(1)	O(3)-K(1)-O(5)	119.0(1)
O(9)-K(1)-O(8)	59.1(1)	O(10)-K(1)-O(8)	119.7(1)
O(5)-K(1)-O(8)	157.6(1)	O(3)-K(1)-O(8)	113.1(1)
O(9)-K(1)-O(7)	117.0(1)	O(3)-K(1)-O(7)	137.3(1)
O(5)-K(1)-O(7)	116.7(1)	O(8)-K(1)-O(7)	151.8(1)
O(3)-K(1)-O(6)	122.8(1)	O(9)-K(1)-O(6)	58.1(1)
O(10)-K(1)-O(6)	111.0(1)	O(5)-K(1)-O(6)	152.4(1)
O(8)-K(1)-O(6)	111.5(1)	O(7)-K(1)-O(6)	58.6(1)
O(10)-K(1)-C(15)	42.2(1)	O(9)-K(1)-C(15)	58.1(1)
O(10)-K(1)-C(15)	110.3(1)	O(5)-K(1)-C(15)	113.2(1)
O(6)-K(1)-C(15)	94.3(1)	O(7)-K(1)-C(15)	86.5(1)
O(9)-K(1)-C(14)	104.1(1)	O(8)-K(1)-C(14)	119.5(1)
O(5)-K(1)-C(14)	108.9(1)	O(10)-K(1)-C(14)	125.1(1)
O(7)-K(1)-C(14)	83.0(1)	O(6)-K(1)-C(14)	92.4(1)
C(15)-K(1)-C(14)	22.9(1)	O(3)-K(1)-C(16)	102.1(1)
O(9)-K(1)-C(16)	96.1(1)	O(10)-K(1)-C(16)	17.5(1)
O(5)-K(1)-C(16)	78.3(1)	O(8)-K(1)-C(16)	85.6(1)
O(7)-K(1)-C(16)	122.1(1)	O(6)-K(1)-C(16)	123.6(1)
C(15)-K(1)-C(16)	25.3(1)	C(14)-K(1)-C(16)	109.3(1)
O(15)-K(2)-O(12)	158.4(2)	O(15)-K(2)-O(16)	41.6(1)
O(12)-K(2)-O(14)	112.4(1)	O(15)-K(2)-O(16)	60.1(1)
O(12)-K(2)-O(16)	113.8(1)	O(14)-K(2)-O(16)	59.1(1)
O(15)-K(2)-O(11)	115.9(2)	O(12)-K(2)-O(11)	59.0(1)
O(15)-K(2)-O(11)	118.4(2)	O(12)-K(2)-O(11)	57.2(2)
O(14)-K(2)-O(13)	58.4(1)	O(16)-K(2)-O(13)	109.5
O(11)-K(2)-O(13)	113.6(2)	O(15)-K(2)-O(13)	152.9(2)
O(12)-K(2)-C(18)	99.7(2)	O(14)-K(2)-C(18)	101.5(2)
O(16)-K(2)-C(18)	98.0(2)	O(11)-K(2)-C(18)	118.1(1)
O(13)-K(2)-C(18)	108.6(2)	O(15)-K(2)-C(18)	94.6(2)
O(12)-K(2)-C(17)	121.1(1)	O(14)-K(2)-C(17)	80.5(1)
O(16)-K(2)-C(17)	99.8(1)	O(11)-K(2)-C(17)	94.6(1)
O(13)-K(2)-C(17)	106.5(2)	O(15)-K(2)-C(17)	117.5(2)
O(14)-K(2)-C(19)	121.4(1)	O(12)-K(2)-C(19)	25.8(1)
O(11)-K(2)-C(19)	95.8(2)	O(16)-K(2)-C(19)	80.2(1)
C(18)-K(2)-C(19)	43.9(1)	O(13)-K(2)-C(19)	118.7(2)
O(14)-K(2)-C(15)	41.3(2)	O(11)-K(2)-C(15)	86.4(2)
O(13)-K(2)-C(15)	105.2(1)	O(16)-K(2)-C(15)	97.9(1)
O(11)-K(2)-C(54)	133.7(2)	O(13)-K(2)-C(54)	152.1(2)
C(18)-K(2)-C(54)	105.3(3)	O(17)-K(2)-C(54)	20.3(2)
C(19)-K(2)-C(54)	87.6(2)	C(1)-P(1)-C(4)	94.8(2)
C(1)-P(1)-Fe(1)	61.2(2)	C(4)-P(1)-Fe(1)	89.0(3)
			60.7(2)

C(16)-P(2)-C(9)	90.5(3)	C(17)-P(3)-C(20)	90.4(2)
C(16)-O(3)-K(1)	120.6(3)	C(38)-O(5)-K(1)	111.4(5)
C(38)-O(5)-K(1)	119.8(3)	C(49)-O(5)-K(1)	116.1(3)
C(40)-O(6)-K(1)	112.7(5)	C(41)-O(7)-K(1)	115.5(4)
C(39)-O(6)-K(1)	108.1(3)	C(42)-O(7)-K(1)	112.1(5)
C(41)-O(7)-K(1)	117.1(3)	C(43)-O(8)-K(1)	117.9(3)
C(43)-O(8)-K(1)	112.7(5)	C(45)-O(9)-K(1)	109.2(3)
C(44)-O(9)-K(1)	110.8(3)	C(46)-O(9)-K(1)	111.6(4)
C(45)-O(9)-K(1)	118.4(3)	C(48)-O(10)-K(1)	119.5(3)
C(48)-O(10)-K(1)	111.3(4)	C(50)-O(11)-K(1)	111.5(3)
C(50)-O(11)-K(1)	116.3(4)	C(51)-O(12)-K(1)	119.8(7)
C(51)-O(12)-K(1)	116.3(4)	C(52)-O(13)-K(1)	116.8(4)
C(52)-O(13)-K(1)	120.6(4)	C(54)-O(13)-C(53)	139.4(8)
C(54)-O(13)-C(53)	106.7(5)	C(53)-O(13)-K(2)	106.0(5)
C(55)-O(14)-K(2)	116.7(4)	C(56)-O(14)-K(2)	115.1(4)
C(55)-O(14)-K(2)	116.7(4)	C(57)-O(15)-C(58)	112.0(6)
C(57)-O(15)-K(2)	117.5(4)	C(58)-O(15)-K(2)	118.4(4)
C(60)-O(16)-K(2)	123.3(7)	C(60)-O(16)-K(2)	118.7(5)
C(59)-O(16)-K(2)	111.7(5)	C(15)-N(1)-C(11)	117.3(5)
C(2)-C(1)-P(1)	126.3(5)	C(2)-C(1)-P(1)	113.4(4)
C(21)-C(1)-P(1)	120.3(4)	C(2)-C(1)-Fe(1)	71.3(2)
C(21)-C(1)-Fe(1)	129.1(4)	C(3)-C(2)-C(22)	123.9(5)
C(1)-C(2)-C(22)	123.5(5)	C(3)-C(2)-Fe(1)	70.2(3)
C(1)-C(2)-Fe(1)	72.1(3)	C(22)-C(2)-Fe(1)	139.8(4)
C(2)-C(3)-C(23)	124.2(5)	C(2)-C(3)-Fe(1)	69.4(3)
C(4)-C(3)-C(23)	71.3(3)	C(23)-C(3)-Fe(1)	130.1(4)
C(3)-C(4)-C(5)	128.2(5)	C(3)-C(4)-P(1)	113.3(4)
C(3)-C(4)-P(1)	118.4(4)	C(3)-C(4)-Fe(1)	68.4(3)
O(1)-C(5)-C(6)	124.1(5)	O(1)-C(5)-Fe(1)	71.3(2)
C(6)-C(5)-C(4)	114.7(5)	C(7)-C(6)-C(5)	121.3(5)
C(7)-C(6)-P(2)	112.5(4)	C(5)-C(6)-P(2)	127.4(5)
C(8)-C(7)-C(6)	112.3(5)	C(8)-C(7)-C(24)	120.1(4)
C(6)-C(7)-C(24)	124.5(5)	C(7)-C(8)-C(9)	123.1(5)
C(7)-C(8)-C(25)	123.0(6)	C(9)-C(8)-C(25)	124.2(5)
C(10)-C(9)-P(2)	128.2(5)	C(10)-C(9)-P(2)	132.5(4)
C(9)-C(10)-C(11)	111.4(5)	C(9)-C(10)-C(11)	119.2(5)
C(11)-C(11)-C(12)	122.2(5)	N(1)-C(11)-C(10)	119.2(5)
C(13)-C(12)-C(11)	118.6(5)	C(13)-C(12)-C(11)	119.9(5)
C(12)-C(12)-H(12)	120.0	C(11)-C(12)-H(12)	120.8
C(12)-C(13)-H(13)	118.4(5)	C(12)-C(13)-H(13)	118.7(6)
C(14)-C(13)-H(13)	120.8	C(15)-C(14)-K(1)	105.1(4)
C(15)-C(14)-K(1)	76.4(3)	C(13)-C(14)-K(1)	120.6
C(15)-C(14)-H(14)	88.6	N(1)-C(15)-C(14)	123.4(5)
K(1)-C(14)-H(14)	118.0(5)	C(14)-C(15)-C(16)	118.2(5)
N(1)-C(15)-C(16)	103.1(3)	C(14)-C(15)-K(1)	80.7(3)
C(16)-C(15)-K(1)	80.2(3)	O(3)-C(16)-C(17)	126.5(5)
O(3)-C(16)-C(15)	114.1(5)	C(17)-C(16)-C(15)	119.4(5)
C(17)-C(16)-K(1)	119.5(1)	C(16)-C(17)-C(18)	137.6(5)
C(16)-C(17)-K(1)	74.5(3)	C(16)-C(17)-C(18)	111.6(4)
C(16)-C(17)-P(3)	120.7(4)	C(18)-C(17)-P(3)	67.9(3)
C(16)-C(17)-K(2)	107.3(2)	C(19)-C(18)-C(17)	112.5(5)
P(3)-C(17)-K(2)	97.7(2)	C(19)-C(18)-C(26)	194.4(5)
C(19)-C(18)-C(26)	123.0(5)	C(17)-C(18)-K(2)	86.3(3)
C(19)-C(18)-K(2)	92.0(3)	C(18)-C(19)-C(20)	113.0(4)
C(26)-C(18)-K(2)	94.5(4)	C(20)-C(19)-C(27)	124.0(5)
C(18)-C(19)-C(27)	122.8(5)	C(20)-C(19)-K(2)	97.4(3)
C(18)-C(19)-K(2)	64.1(3)	C(21)-C(20)-C(21)	126.2(5)
C(27)-C(19)-K(2)	109.8(4)	C(19)-C(20)-P(3)	121.3(4)
C(19)-C(20)-P(3)	112.4(4)	O(4)-C(21)-C(11)	122.3(5)
O(4)-C(21)-C(20)	123.7(5)	H(2)-C(21)-H(22A)	109.5
C(20)-C(21)-C(15)	114.6(4)	H(2)-C(21)-H(22B)	109.5
C(21)-C(22)-H(22C)	109.5	H(22A)-C(22)-H(22C)	109.5
H(22B)-C(22)-H(22C)	109.5	C(3)-C(23)-H(23A)	109.5
C(3)-C(23)-H(23B)	109.5	H(23A)-C(23)-H(23C)	109.5
C(3)-C(23)-H(23C)	109.5	C(7)-C(24)-H(24A)	109.5
H(23B)-C(23)-H(23C)	109.5	H(24A)-C(24)-H(24B)	109.5
C(7)-C(24)-H(24B)	109.5	H(24A)-C(24)-H(24C)	109.5
C(7)-C(24)-H(24C)	109.5	C(8)-C(25)-H(25A)	109.5
H(24B)-C(24)-H(24C)	109.5	C(8)-C(25)-H(25B)	109.5
C(8)-C(25)-H(25C)	109.5	H(25A)-C(25)-H(25C)	109.5
C(8)-C(25)-H(25C)	109.5	H(25B)-C(25)-H(25C)	109.5
C(18)-C(26)-H(26A)	109.5	H(26A)-C(26)-H(26B)	109.5
C(18)-C(26)-H(26B)	109.5	H(26A)-C(26)-H(26C)	109.5
H(26B)-C(26)-H(26C)	109.5	C(19)-C(27)-H(27A)	109.5
C(19)-C(27)-H(27B)	152.1(2)	C(19)-C(27)-H(27C)	109.5
C(19)-C(27)-H(27C)	20.3(2)	H(27B)-C(27)-H(27C)	109.5
C(17)-K(2)-C(54)	94.8(2)	C(29)-C(28)-C(33)	125.2(6)
C(1)-P(1)-C(4)	89.0(3)	C(32)-C(28)-Fe(1)	70.1(3)
C(4)-P(1)-Fe(1)	60.7(2)		

C(33) - C(28) - Fe(1)	127.6(4)	C(28) - C(29) - C(30)	107.6(5)
C(28) - C(29) - C(34)	126.6(6)	C(30) - C(29) - C(34)	125.7(6)
C(28) - C(29) - Fe(1)	70.0(3)	C(30) - C(29) - Fe(1)	69.7(3)
C(34) - C(29) - Fe(1)	128.9(4)	C(31) - C(30) - C(35)	107.6(5)
C(31) - C(30) - C(35)	125.7(7)	C(29) - C(30) - C(35)	126.6(7)
C(31) - C(30) - Fe(1)	69.9(3)	C(29) - C(30) - Fe(1)	69.5(3)
C(35) - C(30) - Fe(1)	128.5(5)	C(32) - C(31) - C(30)	108.4(6)
C(32) - C(31) - C(36)	125.7(7)	C(30) - C(31) - C(36)	126.0(7)
C(32) - C(31) - Fe(1)	70.1(4)	C(30) - C(31) - Fe(1)	69.7(4)
C(36) - C(31) - Fe(1)	129.0(4)	C(31) - C(32) - C(28)	107.7(6)
C(31) - C(32) - C(37)	127.2(7)	C(28) - C(32) - C(37)	125.0(7)
C(31) - C(32) - Fe(1)	70.0(4)	C(28) - C(32) - Fe(1)	69.3(4)
C(37) - C(31) - Fe(1)	126.0(4)	C(32) - C(31) - Fe(1)	69.3(4)
C(28) - C(33) - H(33B)	109.5	H(33A) - C(33) - H(33B)	109.3
C(28) - C(33) - H(33C)	109.5	H(33B) - C(33) - H(33C)	109.5
H(33B) - C(33) - H(33C)	109.5	C(29) - C(34) - H(34A)	109.5
C(29) - C(34) - H(34B)	109.5	H(34A) - C(34) - H(34C)	109.5
C(29) - C(34) - H(34C)	109.5	H(34B) - C(34) - H(34C)	109.5
H(34B) - C(34) - H(34C)	109.5	C(30) - C(35) - H(35A)	109.5
C(30) - C(35) - H(35B)	109.5	H(35A) - C(35) - H(35B)	109.5
C(30) - C(35) - H(35C)	109.5	H(35B) - C(35) - H(35C)	109.5
C(31) - C(36) - H(36B)	109.5	H(36A) - C(36) - H(36B)	109.5
C(31) - C(36) - H(36C)	109.5	H(36B) - C(36) - H(36C)	109.5
H(36B) - C(36) - H(36C)	109.5	C(32) - C(37) - H(37A)	109.5
C(32) - C(37) - H(37B)	109.5	H(37A) - C(37) - H(37B)	109.5
C(32) - C(37) - H(37C)	109.5	H(37B) - C(37) - H(37C)	109.5
H(37B) - C(37) - H(37C)	109.5	O(5) - C(38) - C(39)	109.2(5)
O(5) - C(38) - H(38A)	109.8	C(39) - C(38) - H(38A)	109.8
O(5) - C(38) - H(38B)	109.8	C(39) - C(38) - H(38B)	109.8
H(38A) - C(38) - H(38B)	109.8	O(6) - C(39) - C(38)	109.1(5)
O(6) - C(39) - H(39A)	108.3	C(38) - C(39) - H(39A)	109.9
O(6) - C(39) - H(39B)	109.9	C(38) - C(39) - H(39B)	109.9
H(39A) - C(39) - H(39B)	108.3	O(6) - C(40) - C(41)	108.6(5)
O(6) - C(40) - H(40A)	110.0	C(41) - C(40) - H(40A)	110.0
O(6) - C(40) - H(40B)	110.0	C(41) - C(40) - H(40B)	110.0
H(40A) - C(40) - H(40B)	110.0	O(7) - C(41) - C(40)	109.4(5)
O(7) - C(41) - H(41A)	108.3	C(40) - C(41) - H(41A)	109.8
O(7) - C(41) - H(41B)	109.8	C(40) - C(41) - H(41B)	109.8
H(41A) - C(41) - H(41B)	109.8	O(8) - C(42) - C(43)	109.3(5)
O(8) - C(42) - H(42A)	109.6	C(43) - C(42) - H(42A)	109.8
O(8) - C(42) - H(42B)	109.8	C(43) - C(42) - H(42B)	109.8
H(42A) - C(42) - H(42B)	108.3	O(8) - C(43) - C(42)	107.2(5)
O(8) - C(43) - H(43A)	110.3	C(42) - C(43) - H(43A)	110.3
O(8) - C(43) - H(43B)	110.3	C(42) - C(43) - H(43B)	110.3
H(43A) - C(43) - H(43B)	110.3	O(8) - C(44) - C(45)	108.1(5)
O(8) - C(44) - H(44A)	110.1	C(45) - C(44) - H(44A)	110.1
O(8) - C(44) - H(44B)	110.1	C(45) - C(44) - H(44B)	110.1
H(44A) - C(44) - H(44B)	108.4	O(9) - C(45) - C(44)	109.0(5)
O(9) - C(45) - H(45A)	109.9	C(44) - C(45) - H(45A)	109.9
O(9) - C(45) - H(45B)	109.9	C(44) - C(45) - H(45B)	109.9
H(45A) - C(45) - H(45B)	108.3	O(9) - C(46) - C(47)	108.6(5)
O(9) - C(46) - H(46A)	110.0	C(47) - C(46) - H(46A)	110.0
O(9) - C(46) - H(46B)	110.0	C(47) - C(46) - H(46B)	110.0
H(46A) - C(46) - H(46B)	108.4	O(10) - C(47) - C(46)	109.0(5)
O(10) - C(47) - H(47A)	109.8	C(46) - C(47) - H(47A)	109.8
O(10) - C(47) - H(47B)	109.8	C(46) - C(47) - H(47B)	109.8
H(47A) - C(47) - H(47B)	108.2	O(10) - C(48) - C(49)	109.0(5)
O(10) - C(48) - H(48A)	109.9	C(49) - C(48) - H(48A)	109.9
O(10) - C(48) - H(48B)	109.9	C(49) - C(48) - H(48B)	109.9
H(48A) - C(48) - H(48B)	108.3	O(5) - C(49) - C(48)	108.8(5)
O(5) - C(49) - H(49A)	109.9	C(48) - C(49) - H(49A)	109.9
O(5) - C(49) - H(49B)	109.9	C(48) - C(49) - H(49B)	109.9
H(49A) - C(49) - H(49B)	108.3	O(11) - C(50) - C(51)	119.9(8)
O(11) - C(50) - H(50A)	107.3	C(51) - C(50) - H(50A)	107.3
O(11) - C(50) - H(50B)	107.3	C(51) - C(50) - H(50B)	107.3
H(50A) - C(50) - H(50B)	106.9	O(12) - C(51) - C(50)	118.9(7)
O(12) - C(51) - H(51A)	108.3	C(50) - C(51) - H(51A)	108.3
O(12) - C(51) - H(51B)	108.3	C(50) - C(51) - H(51B)	108.3
H(51A) - C(51) - H(51B)	107.4	C(53) - C(52) - O(12)	117.8(7)
C(53) - C(52) - H(52A)	107.9	O(12) - C(52) - H(52A)	107.9
C(53) - C(52) - H(52B)	107.9	O(12) - C(52) - H(52B)	107.9
H(52A) - C(52) - H(52B)	107.2	O(13) - C(53) - C(52)	122.7(7)
O(13) - C(53) - H(53A)	106.7	C(52) - C(53) - H(53A)	106.7
O(13) - C(53) - H(53B)	106.7	C(52) - C(53) - H(53B)	106.7
H(53A) - C(53) - H(53B)	106.6	O(13) - C(54) - C(55)	129.3(8)
O(13) - C(54) - K(2)	53.0(4)	C(55) - C(54) - K(2)	83.6(5)
K(2) - C(54) - H(54A)	104.9	O(13) - C(54) - H(54A)	104.9
K(2) - C(54) - H(54B)	96.8	C(55) - C(54) - H(54B)	104.9
H(54A) - C(54) - H(54B)	104.9	K(2) - C(54) - H(54B)	152.4
C(54) - C(55) - H(55A)	105.8	H(54A) - C(54) - H(55A)	135.4(7)
C(54) - C(55) - H(55B)	108.4	O(14) - C(55) - H(55A)	108.4
H(55A) - C(55) - H(55B)	108.4	O(14) - C(55) - H(55B)	108.4
O(14) - C(56) - H(56A)	107.5	C(57) - C(56) - C(57)	111.8(6)
O(14) - C(56) - H(56B)	109.3	C(57) - C(56) - H(56A)	109.3
O(14) - C(56) - H(56B)	109.3	C(57) - C(56) - H(56B)	109.3
H(56A) - C(56) - H(56B)	107.9	O(15) - C(57) - C(56)	111.3(6)

O(15) - C(57) - H(57A)	109.4	C(56) - C(57) - H(57A)	109.4
O(15) - C(57) - H(57B)	109.4	C(56) - C(57) - H(57B)	109.4
H(57A) - C(57) - H(57B)	109.4	C(59) - C(58) - O(15)	115.7(7)
C(59) - C(58) - H(58A)	108.0	O(15) - C(58) - H(58A)	108.3
C(59) - C(58) - H(58B)	108.3	O(15) - C(58) - H(58B)	108.3
H(58A) - C(58) - H(58B)	107.4	C(58) - C(59) - O(16)	117.1(8)
C(58) - C(59) - H(59A)	108.0	O(16) - C(59) - H(59A)	108.0
C(58) - C(59) - H(59B)	108.0	O(16) - C(59) - H(59B)	108.0
H(59A) - C(59) - H(59B)	107.3	O(16) - C(60) - C(61)	120.7(8)
O(16) - C(60) - H(60A)	107.2	C(61) - C(60) - H(60A)	107.2
O(16) - C(60) - H(60B)	107.2	C(61) - C(60) - H(60B)	107.2
H(60A) - C(60) - H(60B)	106.9	O(16) - C(61) - H(61A)	117.0(7)
C(60) - C(61) - H(61A)	107.9	O(11) - C(61) - H(61B)	107.9
H(61A) - C(61) - H(61B)	107.9	N(2) - C(62) - C(63)	178(1)
C(62) - C(63) - H(63A)	109.5	C(62) - C(63) - H(63B)	109.5
H(63A) - C(63) - H(63C)	109.5	C(62) - C(63) - H(63C)	109.5
H(63A) - C(63) - H(63C)	109.5	H(63B) - C(63) - H(63C)	109.5



Compound	ae502
Molecular formula	C ₆₀ H ₂₆ FeO ₄ P ₃
Molecular weight	736.50
Crystal habit	Dark red Block
Crystal dimensions(mm)	0.24x0.24x0.20
Crystal system	monoclinic
Space group	P2 ₁ /c
a(Å)	12.051(1)
b(Å)	47.478(1)
c(Å)	14.368(1)
α(°)	90.00
β(°)	106.897(1)
γ(°)	90.00
V(Å ³)	7865.9(9)
Z	8
d(g·cm ⁻³)	1.244
F(000)	3088
μ(cm ⁻¹)	0.543
Absorption corrections	multi-scan : 0.8808 min, 0.8992 max
Diffractometer	KappaCCD
X-ray source	MoKα
λ(Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(1)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	27.48
HKL ranges	0 15 ; -0 61 ; -18 17
Reflections measured	17792
Unique data	17792
Rint	0.0204
Reflections used	16533
Criterion	I > 2σ(I)
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	constr
Parameters refined	891
Reflections / parameter	18
wR2	0.1495
R1	0.0479
Weights a, b	0.0839 , 7.6324
GoF	1.064
difference peak / hole (e Å ⁻³)	0.693(0.071) / -0.473(0.071)

Table 3 . Bond lengths (Å) and angles (deg) for ae502

Fe(1)-C(31)	2.049(2)	Fe(1)-C(32)	2.056(2)
Fe(1)-C(2)	2.064(2)	Fe(1)-C(35)	2.068(2)
Fe(1)-C(3)	2.069(2)	Fe(1)-C(33)	2.074(2)
Fe(1)-C(34)	2.080(2)	Fe(1)-C(4)	2.087(2)
Fe(1)-C(1)	2.098(2)	Fe(1)-P(1)	2.2685(6)
P(1)-C(4)	1.777(2)	P(1)-C(1)	1.777(2)
P(2)-C(9)	1.781(2)	P(2)-C(6)	1.790(2)
P(3)-C(18)	1.832(3)	P(3)-C(18)	1.775(2)
P(3)-C(21)	1.780(2)	P(3)-C(30)	1.827(3)
O(2)-C(10)	1.225(3)	O(2)-C(10)	1.225(3)
O(1)-C(15)	1.224(3)	O(1)-C(15)	1.225(3)
C(1)-C(22)	1.441(3)	C(1)-C(22)	1.449(3)
C(2)-C(3)	1.430(3)	C(2)-C(23)	1.507(3)
C(3)-C(4)	1.446(3)	C(3)-C(24)	1.459(3)
C(4)-C(5)	1.483(3)	C(4)-C(6)	1.450(3)
C(6)-C(7)	1.369(3)	C(7)-C(8)	1.464(4)
C(7)-C(25)	1.499(4)	C(8)-C(9)	1.376(3)
C(8)-C(26)	1.501(3)	C(9)-C(10)	1.468(3)
C(10)-C(11)	1.504(4)	C(11)-C(12)	1.397(3)
C(11)-C(16)	1.399(4)	C(12)-C(13)	1.406(3)
C(13)-C(14)	1.399(4)	C(13)-C(17)	1.504(4)
C(14)-C(15)	1.375(4)	C(15)-C(16)	1.385(4)
C(17)-C(18)	1.472(3)	C(18)-C(19)	1.386(4)
C(19)-C(20)	1.454(3)	C(19)-C(27)	1.506(3)
C(20)-C(21)	1.378(3)	C(20)-C(28)	1.496(3)
C(21)-C(22)	1.481(3)	C(21)-C(32)	1.425(4)
C(31)-C(35)	1.433(3)	C(31)-C(36)	1.496(4)
C(32)-C(33)	1.431(3)	C(32)-C(37)	1.503(4)
C(33)-C(34)	1.426(4)	C(33)-C(38)	1.495(4)
C(34)-C(35)	1.431(4)	C(34)-C(39)	1.487(4)
C(35)-C(40)	1.501(4)	Fe(2)-C(71)	2.056(2)
Fe(2)-C(72)	2.059(2)	Fe(2)-C(43)	2.063(2)
Fe(2)-C(73)	2.063(2)	Fe(2)-C(74)	2.072(2)
Fe(2)-C(41)	2.090(2)	Fe(2)-C(44)	2.098(2)
Fe(2)-P(4)	2.268(16)	P(4)-C(41)	1.775(2)
P(4)-C(44)	1.783(2)	P(5)-C(49)	1.771(2)
P(5)-C(16)	1.781(3)	P(6)-C(58)	1.782(3)
P(6)-C(70)	1.787(3)	P(6)-C(58)	1.782(3)
O(6)-C(50)	1.865(4)	O(5)-C(57)	1.229(3)
O(6)-C(50)	1.224(3)	O(7)-C(57)	1.225(4)
O(8)-C(62)	1.226(3)	C(41)-C(42)	1.442(3)
C(41)-C(62)	1.482(3)	C(42)-C(43)	1.429(3)
C(42)-C(63)	1.504(3)	C(43)-C(44)	1.439(3)
C(43)-C(64)	1.509(3)	C(44)-C(45)	1.483(3)
C(45)-C(46)	1.489(3)	C(46)-C(47)	1.383(3)
C(47)-C(48)	1.450(4)	C(47)-C(65)	1.494(4)
C(48)-C(49)	1.389(4)	C(48)-C(66)	1.504(4)
C(49)-C(50)	1.475(4)	C(50)-C(51)	1.508(5)
C(51)-C(52)	1.394(4)	C(51)-C(56)	1.414(4)
C(52)-C(53)	1.413(4)	C(53)-C(54)	1.394(4)
C(53)-C(56)	1.446(4)	C(54)-C(55)	1.774(5)
C(55)-C(56)	1.375(6)	C(57)-C(58)	1.475(4)
C(58)-C(59)	1.360(4)	C(59)-C(60)	1.465(4)
C(59)-C(67)	1.505(4)	C(60)-C(61)	1.370(3)
C(60)-C(68)	1.502(4)	C(61)-C(62)	1.495(3)
C(71)-C(72)	1.429(3)	C(71)-C(75)	1.436(3)
C(72)-C(76)	1.487(3)	C(72)-C(73)	1.431(3)
C(72)-C(77)	1.495(3)	C(73)-C(74)	1.417(4)
C(73)-C(78)	1.498(4)	C(74)-C(75)	1.428(4)
C(74)-C(79)	1.504(4)	C(75)-C(80)	1.491(4)
C(31)-Fe(1)-C(32)	40.6(1)	C(31)-Fe(1)-C(2)	137.4(1)
C(32)-Fe(1)-C(2)	207.9(1)	C(31)-Fe(1)-C(35)	46.9(1)
C(32)-Fe(1)-C(3)	97.2(1)	C(32)-Fe(1)-C(33)	181.5(1)
C(31)-Fe(1)-C(3)	97.0(1)	C(32)-Fe(1)-C(4)	136.4(1)
C(31)-Fe(1)-C(33)	40.5(1)	C(35)-Fe(1)-C(3)	40.5(1)
C(31)-Fe(1)-C(33)	68.3(1)	C(35)-Fe(1)-C(33)	68.1(1)
C(31)-Fe(1)-C(33)	139.9(1)	C(35)-Fe(1)-C(33)	111.4(1)
C(31)-Fe(1)-C(33)	112.1(1)	C(31)-Fe(1)-C(34)	110.2(1)
C(32)-Fe(1)-C(34)	67.8(1)	C(2)-Fe(1)-C(34)	142.2(1)
C(35)-Fe(1)-C(34)	40.3(1)	C(3)-Fe(1)-C(34)	69.8(1)
C(33)-Fe(1)-C(34)	40.2(1)	C(31)-Fe(1)-C(4)	40.7(1)
C(32)-Fe(1)-C(4)	112.2(1)	C(2)-Fe(1)-C(4)	135.4(1)
C(35)-Fe(1)-C(4)	175.6(1)	C(3)-Fe(1)-C(4)	138.9(1)
C(33)-Fe(1)-C(4)	109.2(1)	C(34)-Fe(1)-C(4)	107.5(1)
C(31)-Fe(1)-C(1)	109.8(1)	C(32)-Fe(1)-C(1)	107.5(1)
C(31)-Fe(1)-C(1)	40.7(1)	C(35)-Fe(1)-C(1)	73.25(8)
C(31)-Fe(1)-C(1)	137.9(1)	C(4)-Fe(1)-C(1)	103.94(7)
C(31)-Fe(1)-P(1)	104.93(7)	C(32)-Fe(1)-P(1)	136.49(8)
C(2)-Fe(1)-P(1)	76.85(6)	C(3)-Fe(1)-P(1)	133.83(8)
C(31)-Fe(1)-P(1)	77.02(6)	C(33)-Fe(1)-P(1)	47.92(6)
C(34)-Fe(1)-P(1)	171.58(7)	C(4)-Fe(1)-P(1)	

C(11) - Fe(11) - P(11)	C(4) - P(11) - C(11)	89.3 (11)	C(411) - C(42) - Fe(2)	70.7 (11)	C(63) - C(42) - Fe(2)	130.9 (2)
C(4) - P(11) - Fe(11)	C(11) - P(11) - Fe(11)	61.06 (7)	C(42) - C(43) - C(44)	111.9 (2)	C(42) - C(43) - Fe(2)	123.8 (2)
C(9) - P(2) - C(29)	C(9) - P(2) - C(29)	109.3 (1)	C(44) - C(43) - C(64)	124.1 (2)	C(42) - C(43) - Fe(2)	69.6 (1)
C(18) - P(3) - C(21)	C(18) - P(3) - C(21)	92.4 (11)	C(44) - C(43) - Fe(2)	124.9 (2)	C(64) - C(43) - Fe(2)	132.2 (2)
C(2) - C(11) - P(11)	C(21) - P(3) - C(30)	110.4 (11)	C(43) - C(44) - C(45)	124.9 (2)	C(43) - C(44) - P(4)	113.6 (2)
C(2) - C(11) - P(11)	C(2) - C(11) - P(11)	113.5 (2)	C(45) - C(44) - P(4)	121.3 (2)	C(43) - C(44) - Fe(2)	68.6 (1)
C(22) - C(11) - P(11)	C(2) - C(11) - Fe(11)	68.5 (11)	C(45) - C(44) - Fe(2)	132.8 (2)	P(4) - C(44) - Fe(2)	71.00 (8)
C(3) - C(2) - C(23)	P(11) - C(11) - Fe(11)	71.10 (8)	O(5) - C(45) - C(46)	123.4 (2)	O(5) - C(45) - C(46)	121.7 (2)
C(11) - C(2) - C(23)	C(3) - C(2) - C(23)	123.7 (2)	C(44) - C(45) - C(46)	114.7 (2)	C(47) - C(46) - C(45)	128.9 (2)
C(23) - C(2) - Fe(11)	C(3) - C(2) - Fe(11)	69.9 (11)	C(47) - C(46) - P(5)	109.0 (2)	C(45) - C(46) - P(5)	121.7 (2)
C(23) - C(2) - Fe(11)	C(23) - C(2) - Fe(11)	130.4 (2)	C(46) - C(47) - C(48)	113.7 (2)	C(46) - C(47) - C(65)	124.3 (3)
C(2) - C(3) - C(24)	C(2) - C(3) - C(24)	124.5 (2)	C(48) - C(47) - C(47)	121.9 (2)	C(49) - C(48) - C(47)	114.1 (2)
C(2) - C(3) - Fe(11)	C(2) - C(3) - Fe(11)	62.0 (11)	C(48) - C(47) - C(66)	113.5 (2)	C(49) - C(48) - C(66)	110.8 (2)
C(24) - C(3) - Fe(11)	C(24) - C(3) - Fe(11)	132.0 (2)	C(48) - C(49) - P(5)	127.8 (2)	C(48) - C(49) - P(5)	108.8 (2)
C(3) - C(4) - P(11)	C(3) - C(4) - P(11)	113.7 (2)	C(50) - C(49) - P(5)	123.0 (2)	O(6) - C(50) - C(49)	121.7 (3)
C(3) - C(4) - Fe(11)	C(3) - C(4) - Fe(11)	68.9 (11)	O(6) - C(50) - C(51)	118.2 (3)	C(49) - C(50) - C(51)	120.0 (2)
O(11) - C(4) - Fe(11)	P(11) - C(4) - Fe(11)	71.138 (8)	C(52) - C(51) - C(56)	118.0 (3)	C(52) - C(51) - C(50)	125.8 (2)
O(11) - C(5) - C(6)	O(11) - C(5) - C(6)	121.4 (2)	C(56) - C(51) - C(50)	116.1 (3)	C(51) - C(52) - C(53)	121.5 (3)
C(4) - C(5) - C(6)	C(7) - C(6) - C(5)	128.8 (2)	C(54) - C(53) - C(52)	117.9 (3)	C(54) - C(53) - C(57)	117.1 (3)
C(7) - C(6) - P(2)	C(5) - C(6) - P(2)	120.4 (2)	C(52) - C(53) - C(57)	124.9 (2)	C(55) - C(54) - C(53)	121.3 (4)
C(6) - C(7) - C(25)	C(6) - C(7) - C(25)	124.7 (3)	C(54) - C(55) - C(56)	120.7 (3)	C(55) - C(56) - C(51)	120.6 (4)
C(8) - C(7) - C(25)	C(6) - C(7) - C(25)	113.0 (2)	O(7) - C(57) - C(58)	120.5 (3)	O(7) - C(57) - C(53)	119.1 (3)
C(7) - C(8) - C(26)	C(7) - C(8) - C(26)	120.8 (2)	C(58) - C(57) - C(53)	120.3 (2)	C(59) - C(58) - C(57)	127.6 (3)
C(8) - C(9) - P(2)	C(8) - C(9) - P(2)	110.3 (2)	C(59) - C(58) - P(6)	110.7 (2)	C(57) - C(58) - P(6)	121.7 (2)
C(2) - C(10) - C(19)	C(2) - C(10) - C(19)	122.0 (2)	C(58) - C(59) - C(60)	113.6 (2)	C(58) - C(59) - C(67)	145.9 (3)
C(2) - C(10) - C(11)	C(2) - C(10) - C(11)	115.5 (2)	C(60) - C(59) - C(68)	125.1 (3)	C(61) - C(60) - C(69)	111.6 (3)
C(11) - C(10) - C(11)	C(11) - C(10) - C(11)	120.0 (2)	C(60) - C(61) - C(62)	127.6 (3)	C(60) - C(61) - P(6)	110.6 (2)
C(14) - C(13) - C(17)	C(14) - C(13) - C(17)	117.4 (2)	C(62) - C(61) - P(6)	121.1 (2)	O(8) - C(62) - C(41)	124.6 (2)
C(15) - C(14) - C(13)	C(15) - C(14) - C(13)	120.8 (3)	O(8) - C(62) - C(61)	122.1 (2)	C(41) - C(62) - C(61)	113.3 (2)
C(15) - C(16) - C(11)	C(15) - C(16) - C(11)	120.4 (3)	C(72) - C(71) - C(76)	107.8 (2)	C(72) - C(71) - C(76)	127.4 (2)
O(3) - C(17) - C(13)	O(3) - C(17) - C(13)	118.1 (2)	C(75) - C(71) - Fe(2)	124.8 (2)	C(72) - C(71) - Fe(2)	69.8 (1)
C(19) - C(18) - P(3)	C(17) - C(18) - P(3)	125.9 (2)	C(75) - C(71) - Fe(2)	69.8 (1)	C(76) - C(71) - Fe(2)	127.1 (2)
C(18) - C(19) - C(27)	C(17) - C(18) - P(3)	124.7 (2)	C(71) - C(72) - C(77)	107.9 (2)	C(71) - C(72) - C(77)	128.1 (2)
C(21) - C(20) - C(19)	C(21) - C(20) - C(19)	125.1 (2)	C(73) - C(72) - C(77)	124.0 (2)	C(71) - C(72) - Fe(2)	69.6 (1)
C(19) - C(20) - C(28)	C(19) - C(20) - C(28)	113.5 (2)	C(73) - C(72) - Fe(2)	121.1 (2)	C(77) - C(72) - Fe(2)	128.5 (2)
C(20) - C(21) - P(3)	C(20) - C(21) - P(3)	109.5 (2)	C(73) - C(72) - C(78)	108.3 (2)	C(74) - C(73) - C(78)	126.8 (3)
O(4) - C(22) - C(21)	O(4) - C(22) - C(21)	122.0 (2)	C(72) - C(73) - C(78)	124.9 (3)	C(74) - C(73) - Fe(2)	70.1 (1)
C(21) - C(22) - C(21)	C(21) - C(22) - C(21)	120.8 (2)	C(72) - C(73) - Fe(2)	69.3 (1)	C(78) - C(73) - Fe(2)	128.7 (2)
C(32) - C(31) - Fe(11)	C(32) - C(31) - Fe(11)	126.3 (2)	C(73) - C(74) - Fe(2)	125.8 (3)	C(73) - C(74) - Fe(2)	68.9 (1)
C(32) - C(31) - C(36)	C(32) - C(31) - C(36)	70.0 (1)	C(75) - C(74) - C(79)	69.5 (11)	C(79) - C(74) - Fe(2)	129.2 (2)
C(36) - C(31) - Fe(11)	C(36) - C(31) - Fe(11)	126.8 (2)	C(74) - C(75) - C(71)	107.7 (2)	C(74) - C(75) - C(80)	126.3 (3)
C(31) - C(32) - C(37)	C(31) - C(32) - C(37)	125.4 (2)	C(71) - C(75) - Fe(2)	126.0 (3)	C(80) - C(75) - Fe(2)	70.1 (1)
C(31) - C(32) - Fe(11)	C(31) - C(32) - Fe(11)	69.4 (11)	C(71) - C(75) - Fe(2)	69.3 (1)	C(80) - C(75) - Fe(2)	127.0 (2)
C(37) - C(32) - Fe(11)	C(37) - C(32) - Fe(11)	128.0 (2)				
C(34) - C(33) - C(38)	C(34) - C(33) - C(38)	126.4 (3)				
C(34) - C(33) - Fe(11)	C(34) - C(33) - Fe(11)	70.2 (11)				
C(38) - C(33) - Fe(11)	C(38) - C(33) - Fe(11)	127.9 (2)				
C(33) - C(34) - C(39)	C(33) - C(34) - C(39)	126.0 (3)				
C(33) - C(34) - Fe(11)	C(33) - C(34) - Fe(11)	69.7 (11)				
C(34) - C(35) - C(40)	C(34) - C(35) - C(40)	127.9 (2)				
C(35) - C(36) - Fe(11)	C(35) - C(36) - Fe(11)	126.9 (3)				
C(40) - C(35) - Fe(11)	C(40) - C(35) - Fe(11)	72.0 (11)				
C(71) - Fe(2) - C(42)	C(71) - Fe(2) - C(42)	120.6 (11)				
C(42) - Fe(2) - C(75)	C(42) - Fe(2) - C(75)	40.8 (11)				
C(72) - Fe(2) - C(75)	C(72) - Fe(2) - C(75)	156.9 (11)				
C(72) - Fe(2) - C(43)	C(72) - Fe(2) - C(43)	121.9 (11)				
C(75) - Fe(2) - C(43)	C(75) - Fe(2) - C(43)	121.8 (11)				
C(72) - Fe(2) - C(73)	C(72) - Fe(2) - C(73)	40.5 (11)				
C(75) - Fe(2) - C(73)	C(75) - Fe(2) - C(73)	67.9 (11)				
C(71) - Fe(2) - C(74)	C(71) - Fe(2) - C(74)	68.2 (11)				
C(42) - Fe(2) - C(74)	C(42) - Fe(2) - C(74)	160.4 (11)				
C(43) - Fe(2) - C(74)	C(43) - Fe(2) - C(74)	158.6 (11)				
C(71) - Fe(2) - C(41)	C(71) - Fe(2) - C(41)	155.4 (11)				
C(42) - Fe(2) - C(41)	C(42) - Fe(2) - C(41)	40.62 (8)				
C(74) - Fe(2) - C(41)	C(74) - Fe(2) - C(41)	124.6 (9)				
C(72) - Fe(2) - C(44)	C(72) - Fe(2) - C(44)	156.5 (11)				
C(75) - Fe(2) - C(44)	C(75) - Fe(2) - C(44)	105.8 (11)				
C(41) - Fe(2) - C(44)	C(41) - Fe(2) - C(44)	160.3 (11)				
C(72) - Fe(2) - P(4)	C(72) - Fe(2) - P(4)	155.36 (7)				
C(75) - Fe(2) - P(4)	C(75) - Fe(2) - P(4)	117.51 (7)				
C(73) - Fe(2) - P(4)	C(73) - Fe(2) - P(4)	116.87 (7)				
C(41) - Fe(2) - P(4)	C(41) - Fe(2) - P(4)	47.84 (6)				
C(44) - P(4) - C(44)	C(44) - P(4) - C(44)	89.0 (11)				
C(44) - P(4) - Fe(2)	C(44) - P(4) - Fe(2)	61.00 (7)				
C(49) - P(5) - C(69)	C(49) - P(5) - C(69)	111.0 (11)				
C(61) - P(6) - C(58)	C(61) - P(6) - C(58)	10.9 (11)				
C(42) - C(41) - C(62)	C(42) - C(41) - C(62)	114.0 (2)				
C(42) - C(41) - Fe(2)	C(42) - C(41) - Fe(2)	68.7 (11)				
P(4) - C(41) - Fe(2)	P(4) - C(41) - Fe(2)	71.34 (8)				
C(43) - C(42) - C(63)	C(43) - C(42) - C(63)	124.4 (2)				
C(43) - C(42) - Fe(2)	C(43) - C(42) - Fe(2)	69.9 (11)				

C(41) - C(42) - Fe(2)	70.7 (11)	C(63) - C(42) - Fe(2)	130.9 (2)
C(42) - C(43) - C(44)	111.9 (2)	C(42) - C(43) - Fe(2)	123.8 (2)
C(44) - C(43) - C(64)	124.1 (2)	C(42) - C(43) - Fe(2)	69.6 (1)
C(44) - C(43) - Fe(2)	124.9 (2)	C(64) - C(43) - Fe(2)	132.2 (2)
C(43) - C(44) - C(45)	124.9 (2)	C(43) - C(44) - P(4)	113.6 (2)
C(45) - C(44) - P(4)	121.3 (2)	C(43) - C(44) - Fe(2)	68.6 (1)
C(45) - C(44) - Fe(2)	132.8 (2)	P(4) - C(44) - Fe(2)	71.00 (8)
O(5) - C(45) - C(46)	123.4 (2)	O(5) - C(45) - C(46)	121.7 (2)
C(44) - C(45) - C(46)	114.7 (2)	C(47) - C(46) - C(45)	128.9 (2)
C(47) - C(46) - P(5)	109.0 (2)	C(45) - C(46) - P(5)	121.7 (2)
C(46) - C(47) - C(48)	113.7 (2)	C(46) - C(47) - C(65)	124.3 (3)
C(48) - C(47) - C(47)	121.9 (2)	C(49) - C(48) - C(47)	114.1 (2)
C(48) - C(47) - C(66)	113.5 (2)	C(49) - C(48) - C(66)	110.8 (2)
C(48) - C(49) - P(5)	127.8 (2)	C(48) - C(49) - P(5)	108.8 (2)
C(50) - C(49) - P(5)	123.0 (2)	O(6) - C(50) - C(49)	121.7 (3)
O(6) - C(50) - C(51)	118.2 (3)	C(49) - C(50) - C(51)	120.0 (2)
C(52) - C(51) - C(56)	118.0 (3)	C(52) - C(51) - C(50)	125.8 (2)
C(56) - C(51) - C(50)	116.1 (3)	C(51) - C(52) - C(53)	121.5 (3)
C(54) - C(53) - C(52)	117.9 (3)	C(54) - C(53) - C(57)	117.1 (3)
C(52) - C(53) - C(57)	124.9 (2)	C(55) - C(54) - C(53)	121.3 (4)
C(54) - C(55) - C(56)	120.7 (3)	C(55) - C(56) - C(51)	120.6 (4)
O(7) - C(57) - C(58)	120.5 (3)	O(7) - C(57) - C(53)	119.1 (3)
C(58) - C(57) - C(53)	120.3 (2)	C(59) - C(58) - C(57)	127.6 (3)
C(59) - C(58) - P(6)	110.7 (2)	C(57) - C(58) - P(6)	121.7 (2)
C(58) - C(59) - C(60)	113.6 (2)	C(58) - C(59) - C(67)	145.9 (3)
C(60) - C(59) - C(68)	125.1 (3)	C(61) - C(60) - C(69)	111.6 (3)
C(60) - C(61) - C(62)	127.6 (3)	C(60) - C(61) - P(6)	110.6 (2)
C(62) - C(61) - P(6)	121.1 (2)	O(8) - C(62) - C(41)	124.6 (2)
O(8) - C(62) - C(61)	122.1 (2)	C(41) - C(62) - C(61)	113.3 (2)
C(72) - C(71) - C(76)	107.8 (2)	C(72) - C(71) - C(76)	127.4 (2)
C(75) - C(71) - Fe(2)	124.8 (2)	C(72) - C(71) - Fe(2)	69.8 (1)
C(75) - C(71) - Fe(2)	69.8 (1)	C(76) - C(71) - Fe(2)	127.1 (2)
C(71) - C(72) - C(77)	107.9 (2)	C(71) - C(72) - C(77)	128.1 (2)
C(73) - C(72) - C(77)	124.0 (2)	C(71) - C(72) - Fe(2)	69.6 (1)
C(73) - C(72) - Fe(2)	121.1 (2)	C(77) - C(72) - Fe(2)	128.5 (2)
C(73) - C(72) - C(78)	108.3 (2)	C(74) - C(73) - C(78)	126.8 (3)
C(72) - C(73) - C(78)	124.9 (3)	C(74) - C(73) - Fe(2)	70.1 (1)
C(72) - C(73) - Fe(2)	69.3 (1)	C(78) - C(73) - Fe(2)	128.7 (2)
C(73) - C(74) - Fe(2)	125.8 (3)	C(73) - C(74) - Fe(2)	68.9 (1)
C(75) - C(74) - C(79)	69.5 (11)	C(79) - C(74) - Fe(2)	129.2 (2)
C(74) - C(75) - C(71)	107.7 (2)	C(74) - C(75) - C(80)	126.3 (3)
C(71) - C(75) - Fe(2)	126.0 (3)	C(80) - C(75) - Fe(2)	70.1 (1)
C(71) - C(75) - Fe(2)	69.3 (1)	C(80) - C(75) - Fe(2)	127.0 (2)

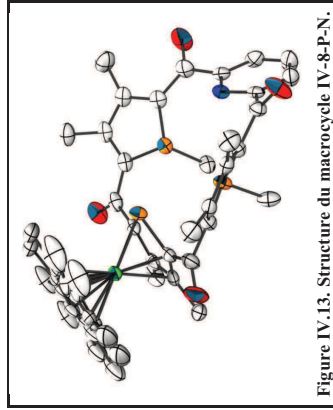


Figure IV.13. Structure du macrocyclo IV-8-P-N.

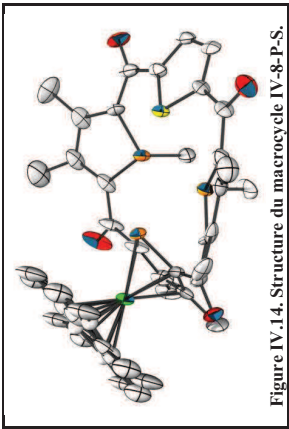
Compound	ae555
Molecular formula	C ₃₀ H ₄₂ FeNO ₄ F ₃ · CH ₂ Cl ₂
Molecular weight	822.42
Crystal habit	Brown Needle
Crystal dimensions(mm)	0.40x0.06x0.03
Crystal system	monoclinic
Space group	P2 ₁ /c
a(Å)	13.619(1)
b(Å)	12.180(1)
c(Å)	26.845(1)
α(°)	90.00
β(°)	116.721(2)
γ(°)	90.00
V(Å ³)	3977.5(5)
Z	4
d(g·cm ⁻³)	1.373
F(000)	1712
μ(cm ⁻¹)	0.675
Absorption corrections	multi-scan ; 0.7740 min, 0.9800 max
Diffractometer	KappaCCD
X-ray source	MoKα
λ(Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(1)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	25.35
HKL ranges	-16 16 ; -14 14 ; -32 27
Reflections measured	23749
Reflections used	7199
Unique data	0.0472
Rint	5797
Reflections used	1 > 2σI
Criterion	Fsqd
Refinement type	constr
Hydrogen atoms	466
Parameters refined	12
Reflections / parameter	0.1697
wR2	0.0649
R1	0.0637 ; 9.8691
Weights a, b	
Gof	1.139
difference peak / hole (e Å ⁻³)	0.494(0.081) / -0.316(0.081)

Table 3. Bond lengths (Å) and angles (deg) for ae555

Fe(1)-C(32B)	2.011(7)	Fe(1)-C(31B)	2.024(6)
Fe(1)-C(32B)	2.044(6)	Fe(1)-C(31B)	2.044(6)
Fe(1)-C(2)	2.055(4)	Fe(1)-C(3)	2.058(4)
Fe(1)-C(30B)	2.077(5)	Fe(1)-C(34B)	2.094(4)
Fe(1)-C(1)	2.094(4)	Fe(1)-C(4)	2.102(2)
Fe(1)-C(34A)	2.095(2)	Fe(1)-C(31A)	2.102(2)
P(2)-C(4)	1.771(4)	P(2)-C(1)	1.782(4)
P(3)-C(17)	1.767(5)	P(3)-C(20)	1.783(4)
P(3)-C(29)	1.833(4)	P(4)-C(9)	1.783(4)
P(4)-C(6)	1.788(4)	P(4)-C(26)	1.834(5)
O(1)-C(13)	1.221(6)	O(2)-C(10)	1.228(5)
N(1)-C(11)	1.348(5)	N(1)-C(15)	1.354(5)
C(1)-C(2)	1.436(6)	C(1)-C(15)	1.480(6)
C(2)-C(3)	1.431(7)	C(2)-C(21)	1.508(6)
C(3)-C(4)	1.441(7)	C(3)-C(23)	1.500(6)
C(4)-C(5)	1.483(7)	C(5)-C(6)	1.504(6)
C(6)-C(7)	1.375(7)	C(7)-C(8)	1.452(6)
C(7)-C(24)	1.509(6)	C(8)-C(9)	1.371(6)
C(8)-C(25)	1.489(6)	C(9)-C(10)	1.474(6)
C(10)-C(11)	1.512(6)	C(11)-C(12)	1.391(6)
C(12)-C(13)	1.367(7)	C(12)-H(12)	0.9500
C(13)-C(14)	1.386(6)	C(14)-H(14)	0.9500
C(14)-C(15)	1.396(6)	C(14)-H(14)	0.9500
C(15)-C(16)	1.513(6)	C(16)-C(17)	1.459(7)
C(17)-C(18)	1.391(6)	C(18)-C(19)	1.440(7)
C(18)-C(27)	1.498(7)	C(19)-C(20)	1.390(6)
C(19)-C(28)	1.506(6)	C(20)-C(21)	1.478(7)
C(22)-H(22A)	0.9800	C(22)-H(22B)	0.9800
C(22)-H(22C)	0.9800	C(23)-H(23A)	0.9800
C(23)-H(23B)	0.9800	C(23)-H(23C)	0.9800
C(24)-H(24A)	0.9800	C(24)-H(24B)	0.9800
C(24)-H(24C)	0.9800	C(25)-H(25A)	0.9800
C(25)-H(25B)	0.9800	C(25)-H(25C)	0.9800
C(26)-H(26A)	0.9800	C(27)-H(27A)	0.9800
C(26)-H(26C)	0.9800	C(27)-H(27B)	0.9800
C(27)-H(27B)	0.9800	C(28)-H(28A)	0.9800
C(28)-H(28A)	0.9800	C(28)-H(28B)	0.9800
C(28)-H(28C)	0.9800	C(29)-H(29A)	0.9800
C(29)-H(29B)	0.9800	C(29)-H(29C)	0.9800
C(30A)-C(31A)	1.39(1)	C(30A)-C(34A)	1.39(1)
C(30A)-C(35A)	1.52(1)	C(31A)-C(32A)	1.39(1)
C(31A)-C(36A)	1.52(1)	C(32A)-C(33A)	1.39(1)
C(32A)-C(37A)	1.52(1)	C(33A)-C(34A)	1.39(1)
C(33A)-C(38A)	1.52(1)	C(34A)-C(35A)	1.52(1)
C(34A)-H(34A)	0.9800	C(35A)-H(35A)	0.9800
C(35A)-H(35C)	0.9800	C(36A)-H(36A)	0.9800
C(36A)-H(36B)	0.9800	C(36A)-H(36C)	0.9800
C(37A)-H(37A)	0.9800	C(37A)-H(37B)	0.9800
C(37A)-H(37C)	0.9800	C(38A)-H(38A)	0.9800
C(38A)-H(38B)	0.9800	C(38A)-H(38C)	0.9800
C(39A)-H(39A)	0.9800	C(39A)-H(39C)	0.9800
C(30B)-C(31B)	1.419(4)	C(30B)-C(34B)	1.419(4)
C(31B)-C(32B)	1.419(4)	C(31B)-C(35B)	1.498(4)
C(32B)-C(33B)	1.419(4)	C(32B)-C(37B)	1.499(4)
C(33B)-C(34B)	1.445(4)	C(33B)-H(33B)	0.9800
C(34B)-H(34B)	0.9800	C(35B)-H(35B)	0.9800
C(35B)-H(35E)	0.9800	C(35B)-H(35F)	0.9800
C(36B)-H(36D)	0.9800	C(36B)-H(36E)	0.9800
C(36B)-H(36F)	0.9800	C(37B)-H(37D)	0.9800
C(37B)-H(37E)	0.9800	C(37B)-H(37F)	0.9800
C(38B)-H(38D)	0.9800	C(38B)-H(38E)	0.9800
C(38B)-H(38F)	0.9800	C(39B)-H(39D)	0.9800
C(39B)-H(39E)	0.9800	C(39B)-H(39F)	0.9800
C(32B)-Fe(1)-C(31B)	41.2(1)	C(32B)-Fe(1)-C(33B)	41.0(1)
C(31B)-Fe(1)-C(32B)	56.8(3)	C(31B)-Fe(1)-C(30A)	57.9(4)
C(31B)-Fe(1)-C(30A)	135.2(2)	C(31B)-Fe(1)-C(2)	176.1(2)
C(32B)-Fe(1)-C(2)	109.3(2)	C(30A)-Fe(1)-C(2)	131.2(4)
C(32B)-Fe(1)-C(3)	109.9(2)	C(31B)-Fe(1)-C(3)	136.5(2)
C(33B)-Fe(1)-C(3)	112.7(2)	C(30A)-Fe(1)-C(3)	165.2(3)
C(2)-Fe(1)-C(3)	40.4(2)	C(32B)-Fe(1)-C(30B)	68.6(2)
C(31B)-Fe(1)-C(30B)	40.6(1)	C(33B)-Fe(1)-C(30B)	68.0(2)
C(30A)-Fe(1)-C(30B)	17.0(3)	C(2)-Fe(1)-C(30B)	142.4(2)
C(31B)-Fe(1)-C(34B)	177.1(2)	C(32B)-Fe(1)-C(34B)	68.3(2)
C(31B)-Fe(1)-C(34B)	68.1(2)	C(2)Fe(1)-C(34B)	40.3(1)
C(30A)-Fe(1)-C(34B)	23.1(3)	C(2)Fe(1)-C(34B)	112.8(2)
C(32B)-Fe(1)-C(1)	132.8(2)	C(31B)-Fe(1)-C(1)	143.3(2)
C(32B)-Fe(1)-C(1)	132.8(2)	C(30A)-Fe(1)-C(1)	143.3(2)
C(2)-Fe(1)-C(1)	40.5(2)	C(3)-Fe(1)-C(1)	111.7(4)
C(30B)-Fe(1)-C(1)	112.2(2)	C(34B)-Fe(1)-C(1)	69.6(2)
			107.8(2)

C(32B) - Fe(1) - C(4)	111.2(2)	C(31B) - Fe(1) - C(4)	109.6(2)
C(33B) - Fe(1) - C(4)	141.0(2)	C(30A) - Fe(1) - C(4)	154.1(3)
C(2) - Fe(1) - C(4)	69.5(2)	C(3) - Fe(1) - C(4)	40.6(2)
C(30B) - Fe(1) - C(4)	137.1(2)	C(34B) - Fe(1) - C(4)	177.2(2)
C(1) - Fe(1) - C(4)	72.9(2)	C(32B) - Fe(1) - C(34A)	55.3(4)
C(31B) - Fe(1) - C(34A)	70.2(4)	C(33B) - Fe(1) - C(34A)	20.1(3)
C(30A) - Fe(1) - C(34A)	39.3(4)	C(2) - Fe(1) - C(34A)	109.3(4)
C(3) - Fe(1) - C(34A)	126.4(4)	C(30B) - Fe(1) - C(34A)	55.1(3)
C(34B) - Fe(1) - C(34A)	20.7(3)	C(1) - Fe(1) - C(34A)	19.4(4)
C(4) - Fe(1) - C(34A)	160.9(3)	C(32B) - Fe(1) - C(31A)	49.4(4)
C(31B) - Fe(1) - C(31A)	13.0(3)	C(33B) - Fe(1) - C(31A)	68.3(5)
C(30A) - Fe(1) - C(31A)	32.6(4)	C(2) - Fe(1) - C(31A)	27.7(3)
C(34B) - Fe(1) - C(31A)	58.9(4)	C(1) - Fe(1) - C(31A)	23.8(4)
C(32B) - Fe(1) - C(31A)	111.5(4)	C(3) - Fe(1) - C(31A)	133.8(4)
C(4) - Fe(1) - C(31A)	118.7(4)	C(34A) - Fe(1) - C(31A)	65.0(5)
C(1) - P(2) - Fe(1)	88.9(2)	C(4) - P(2) - Fe(1)	60.8(1)
C(17) - P(3) - C(29)	60.7(1)	C(17) - P(3) - C(20)	92.0(2)
C(9) - P(4) - C(6)	108.5(2)	C(20) - P(3) - C(29)	109.8(2)
C(6) - P(4) - C(26)	106.5(2)	C(9) - P(4) - C(26)	105.7(2)
C(2) - C(1) - C(21)	125.9(4)	C(11) - N(1) - C(15)	116.4(4)
C(21) - C(1) - P(2)	120.1(3)	C(2) - C(1) - P(2)	113.6(3)
C(21) - C(1) - Fe(1)	120.1(3)	C(2) - C(1) - Fe(1)	68.3(3)
C(21) - C(2) - Fe(1)	134.8(3)	P(2) - C(1) - Fe(1)	71.3(2)
C(1) - C(2) - C(11)	112.0(4)	C(3) - C(2) - C(22)	123.7(4)
C(1) - C(2) - Fe(1)	124.1(5)	C(3) - C(2) - Fe(1)	69.9(3)
C(1) - C(3) - Fe(1)	111.2(4)	C(22) - C(2) - Fe(1)	130.8(3)
C(2) - C(3) - Fe(1)	111.5(4)	C(2) - C(3) - C(11)	133.7(4)
C(4) - C(3) - C(23)	123.6(5)	C(2) - C(3) - Fe(1)	69.7(2)
C(4) - C(3) - Fe(1)	71.0(2)	C(23) - C(3) - Fe(1)	131.5(3)
C(3) - C(4) - C(5)	126.2(4)	C(3) - C(4) - P(2)	114.0(3)
C(5) - C(4) - P(2)	119.6(4)	C(3) - C(4) - Fe(1)	68.4(2)
C(5) - C(4) - Fe(1)	133.6(3)	P(2) - C(4) - Fe(1)	71.5(2)
O(1) - C(5) - C(4)	125.7(4)	O(1) - C(5) - C(6)	121.6(4)
C(4) - C(5) - C(6)	112.6(4)	C(7) - C(6) - C(5)	127.7(4)
C(7) - C(6) - P(4)	110.1(3)	C(5) - C(6) - P(4)	121.4(3)
C(6) - C(7) - C(8)	114.0(4)	C(6) - C(7) - C(24)	125.3(4)
C(8) - C(7) - C(24)	120.6(4)	C(9) - C(8) - C(7)	113.0(4)
C(8) - C(8) - C(25)	125.8(4)	C(7) - C(8) - C(25)	121.2(4)
C(18) - C(9) - C(10)	126.8(4)	C(8) - C(9) - P(4)	111.0(3)
C(10) - C(9) - C(11)	112.8(4)	C(9) - C(9) - C(11)	128.2(4)
C(1) - C(10) - C(11)	121.8(4)	C(1) - C(10) - C(11)	119.6(4)
N(1) - C(11) - C(12)	123.0(4)	N(1) - C(11) - C(10)	119.3(4)
C(12) - C(11) - C(10)	117.2(4)	C(11) - C(12) - C(11)	120.3
C(13) - C(12) - H(12)	120.3	C(11) - C(12) - H(12)	120.6
C(14) - C(13) - C(12)	118.9(4)	C(14) - C(13) - H(13)	120.3
C(13) - C(13) - H(13)	120.6	C(15) - C(14) - C(15)	120.4(4)
N(1) - C(14) - H(14)	122.7(4)	C(15) - C(14) - H(14)	120.4(4)
O(3) - C(15) - C(16)	117.3(4)	O(3) - C(16) - C(17)	109.7(3)
O(3) - C(16) - C(15)	116.7(4)	C(17) - C(16) - C(15)	120.4(4)
C(18) - C(17) - C(16)	126.2(4)	C(18) - C(17) - P(3)	113.3(4)
C(16) - C(17) - P(3)	123.9(3)	C(19) - C(18) - C(19)	121.5(4)
C(17) - C(18) - C(27)	125.2(5)	C(19) - C(18) - C(27)	128.7(4)
C(18) - C(19) - C(28)	121.5(4)	C(19) - C(19) - C(28)	128.7(4)
C(19) - C(19) - C(28)	121.5(4)	C(21) - C(20) - C(21)	122.0(3)
C(19) - C(20) - P(3)	109.0(3)	C(21) - C(20) - P(3)	123.4(5)
O(4) - C(21) - C(20)	121.1(4)	O(4) - C(21) - C(11)	109.5
C(20) - C(21) - C(11)	115.1(4)	C(2) - C(22) - H(22A)	109.5
C(2) - C(22) - H(22B)	109.5	H(22A) - C(22) - H(22B)	109.5
C(2) - C(22) - H(22C)	109.5	H(22A) - C(22) - H(22C)	109.5
H(22B) - C(22) - H(22C)	109.5	C(3) - C(23) - H(23A)	109.5
C(3) - C(23) - H(23B)	109.5	H(23A) - C(23) - H(23B)	109.5
C(3) - C(23) - H(23C)	109.5	H(23A) - C(23) - H(23C)	109.5
H(23B) - C(23) - H(23C)	109.5	C(7) - C(24) - H(24A)	109.5
C(7) - C(24) - H(24B)	109.5	H(24A) - C(24) - H(24B)	109.5
C(7) - C(24) - H(24C)	109.5	H(24A) - C(24) - H(24C)	109.5
H(24B) - C(24) - H(24C)	109.5	C(9) - C(25) - H(25A)	109.5
C(8) - C(25) - H(25B)	109.5	H(25A) - C(25) - H(25B)	109.5
H(25B) - C(25) - H(25C)	109.5	H(25A) - C(25) - H(25C)	109.5
P(4) - C(26) - H(26B)	109.5	P(4) - C(26) - H(26A)	109.5
P(4) - C(26) - H(26C)	109.5	H(26A) - C(26) - H(26B)	109.5
H(26B) - C(26) - H(26C)	109.5	C(18) - C(27) - H(27A)	109.5
C(18) - C(27) - H(27B)	109.5	H(27A) - C(27) - H(27B)	109.5
C(18) - C(27) - H(27C)	109.5	H(27A) - C(27) - H(27C)	109.5
H(27B) - C(27) - H(27C)	109.5	C(19) - C(28) - H(28A)	109.5
C(19) - C(28) - H(28B)	109.5	H(28A) - C(28) - H(28B)	109.5
C(19) - C(28) - H(28C)	109.5	H(28A) - C(28) - H(28C)	109.5
H(28B) - C(28) - H(28C)	109.5	P(3) - C(29) - H(29A)	109.5
P(3) - C(29) - H(29B)	109.5	H(29A) - C(29) - H(29B)	109.5
C(29B) - C(29) - H(29C)	109.5	H(29A) - C(29) - H(29C)	109.5
H(29B) - C(29) - H(29C)	109.5	C(34A) - C(30A) - C(35A)	125.98(7)
C(31A) - C(30A) - Fe(1)	72.6(8)	C(34A) - C(30A) - Fe(1)	72.3(7)
C(35A) - C(30A) - Fe(1)	123(1)	C(30A) - C(31A) - C(32A)	108.0
C(30A) - C(31A) - C(36A)	126.00(6)	C(32A) - C(31A) - C(36A)	125.99(7)
C(30A) - C(31A) - Fe(1)	68.2(7)	C(32A) - C(31A) - Fe(1)	74.3(7)

C(36A) - C(31A) - Fe(1)	123(2)	C(31A) - C(32A) - C(33A)	108.0
C(31A) - C(32A) - C(37A)	126.0(1)	C(33A) - C(32A) - C(37A)	126.0(1)
C(31A) - C(32A) - Fe(1)	67.8(7)	C(33A) - C(32A) - Fe(1)	71.2(7)
C(37A) - C(32A) - Fe(1)	129(2)	C(32A) - C(33A) - C(34A)	108.0
C(32A) - C(33A) - C(38A)	126.00(6)	C(34A) - C(33A) - C(38A)	126.00(6)
C(32A) - C(33A) - Fe(1)	71.6(7)	C(30A) - C(33A) - Fe(1)	67.7(7)
C(38A) - C(33A) - Fe(1)	126(2)	C(34A) - C(33A) - C(33A)	108.0
C(30A) - C(34A) - C(39A)	126.00(7)	C(33A) - C(34A) - C(39A)	126.00(7)
C(33A) - C(34A) - Fe(1)	68.4(7)	C(34B) - C(34A) - Fe(1)	74.4(8)
C(34B) - C(34A) - Fe(1)	124(1)	C(31B) - C(30B) - C(31B)	108.0
C(34B) - C(30B) - C(35B)	125.97(6)	C(31B) - C(30B) - C(35B)	126.00(6)
C(31B) - C(30B) - Fe(1)	104.5(2)	C(31B) - C(30B) - Fe(1)	66.1(2)
C(30B) - C(31B) - C(36B)	125.99(6)	C(30B) - C(31B) - C(36B)	135.96(6)
C(30B) - C(31B) - Fe(1)	68.9(2)	C(30B) - C(31B) - Fe(1)	71.3(2)
C(32B) - C(31B) - Fe(1)	127.4(5)	C(31B) - C(32B) - C(33B)	108.0
C(32B) - C(32B) - C(37B)	125.98(6)	C(33B) - C(32B) - C(37B)	125.97(6)
C(31B) - C(32B) - Fe(1)	69.9(2)	C(33B) - C(32B) - Fe(1)	70.8(2)
C(37B) - C(32B) - Fe(1)	126.9(5)	C(32B) - C(33B) - C(34B)	108.0
C(32B) - C(33B) - C(38B)	126.00(6)	C(34B) - C(33B) - C(38B)	125.99(6)
C(32B) - C(33B) - Fe(1)	68.2(2)	C(34B) - C(33B) - Fe(1)	71.1(2)
C(38B) - C(33B) - Fe(1)	127.4(5)	C(30B) - C(34B) - C(33B)	108.0
C(30B) - C(34B) - C(39B)	125.97(6)	C(33B) - C(34B) - C(39B)	126.00(6)
C(30B) - C(34B) - Fe(1)	69.5(2)	C(33B) - C(34B) - Fe(1)	68.6(2)
C(39B) - C(34B) - Fe(1)	129.0(4)	H(30B) - C(35B) - H(35D)	109.5
C(39B) - C(35B) - H(35D)	109.5	H(30B) - C(35B) - H(35E)	109.5
H(35D) - C(35B) - H(35F)	109.5	H(35D) - C(35B) - H(35F)	109.5
C(31B) - C(36B) - H(36D)	109.5	C(31B) - C(36B) - H(36E)	109.5
H(36D) - C(36B) - H(36E)	109.5	H(36D) - C(36B) - H(36F)	109.5
C(32B) - C(37B) - H(37D)	109.5	C(32B) - C(37B) - H(37E)	109.5
H(37D) - C(37B) - H(37F)	109.5	H(37D) - C(37B) - H(37F)	109.5
C(33B) - C(38B) - H(38D)	109.5	C(33B) - C(38B) - H(38E)	109.5
H(38D) - C(38B) - H(38E)	109.5	H(38D) - C(38B) - H(38F)	109.5
C(34B) - C(39B) - H(39D)	109.5	H(39D) - C(39B) - H(39E)	109.5
H(39D) - C(39B) - H(39F)	109.5	H(39D) - C(39B) - H(39F)	109.5
H(39E) - C(39B) - H(39F)	109.5		



Compound	ae568
Molecular formula	C ₃₈ H ₄₁ FeO ₄ P ₃ S
Molecular weight	1485.06
Crystal habit	dark red plate
Crystal dimensions(mm)	0.44x0.06x0.01
Crystal system	monoclinic
Space group	P2 ₁
a(Å)	8.939(1)
b(Å)	28.960(1)
c(Å)	13.473(1)
α(°)	90.00
β(°)	91.115(1)
γ(°)	90.00
V(Å ³)	3487.1(5)
Z	2
d(g·cm ⁻³)	1.414
F(000)	1552
μ(cm ⁻¹)	0.670
Absorption corrections	multi-scan ; 0.7569 min, 0.9933 max
Diffractionmeter	KappaCCD
X-ray source	MoKα
λ(Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(1)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	27.59
HKL ranges	-11 11 ; -37 37 ; -17 17
Reflections measured	23776
Unique data	12222
Rint	0.0528
Reflections used	11516
Criterion	I > 2σ(I)
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	constr
Parameters refined	844
Reflections / parameter	13
wR2	0.2139
R1	0.0876
Flack's parameter	0.05(3)
Weights a, b	0.1043 , 16.604
GoF	1.102
difference peak / hole (e Å ⁻³)	2.321(0.131) / -0.542(0.131)

Table 3 . Bond lengths (Å) and angles (deg) for ae568

Fe(1)-C(3)	2.04(1)	Fe(1)-C(30)	2.03(1)
Fe(1)-C(2)	2.04(1)	Fe(1)-C(32)	2.04(1)
Fe(1)-C(33)	2.06(1)	Fe(1)-C(29)	2.05(1)
Fe(1)-C(31)	2.06(1)	Fe(1)-C(1)	2.08(1)
Fe(1)-C(4)	2.09(1)	Fe(1)-P(1)	2.269(2)
Fe(2)-C(69B)	2.02(1)	Fe(2)-C(71B)	2.05(2)
Fe(2)-C(69A)	1.98(3)	Fe(2)-C(41)	2.04(1)
Fe(2)-C(68A)	2.01(3)	Fe(2)-C(70B)	2.04(2)
Fe(2)-C(67B)	2.06(1)	Fe(2)-C(70A)	2.07(4)
Fe(2)-C(68B)	2.05(1)	Fe(2)-C(67A)	2.07(3)
Fe(2)-C(49)	1.98(1)	Fe(2)-C(42)	1.98(1)
S(1)-C(14)	1.69(1)	S(1)-C(11)	1.74(1)
S(2)-C(49)	1.71(1)	S(2)-C(52)	1.72(1)
P(1)-C(14)	1.78(1)	P(1)-C(11)	1.794(8)
P(2)-C(9)	1.78(1)	P(2)-C(6)	1.79(1)
P(2)-C(21)	1.84(1)	P(2)-C(19)	1.77(1)
P(3)-C(21)	1.79(1)	P(3)-C(22)	1.83(1)
P(4)-C(39)	1.78(1)	P(4)-C(42)	1.78(1)
P(5)-C(47)	1.76(1)	P(5)-C(44)	1.77(1)
P(5)-C(59)	1.83(1)	P(6)-C(57)	1.77(1)
P(6)-C(54)	1.80(1)	P(6)-C(60)	1.85(1)
O(1)-C(5)	1.23(1)	O(2)-C(10)	1.26(1)
O(3)-C(15)	1.22(1)	O(4)-C(20)	1.23(1)
O(6)-C(13)	1.19(1)	O(8)-C(48)	1.23(1)
O(7)-C(53)	1.19(1)	O(9)-C(58)	1.23(1)
C(1)-C(2)	1.42(1)	C(1)-C(20)	1.49(1)
C(2)-C(3)	1.44(1)	C(2)-C(23)	1.52(1)
C(3)-C(4)	1.42(1)	C(3)-C(24)	1.54(1)
C(4)-C(5)	1.50(1)	C(5)-C(6)	1.49(1)
C(6)-C(7)	1.37(1)	C(7)-C(8)	1.46(1)
C(8)-C(25)	1.48(1)	C(8)-C(9)	1.40(1)
C(8)-C(26)	1.52(1)	C(9)-C(10)	1.48(1)
C(10)-C(11)	1.49(1)	C(11)-C(12)	1.40(1)
C(12)-C(13)	1.39(2)	C(13)-C(14)	1.36(1)
C(14)-C(15)	1.50(1)	C(15)-C(16)	1.45(1)
C(16)-C(17)	1.41(1)	C(17)-C(18)	1.44(2)
C(17)-C(27)	1.51(2)	C(18)-C(19)	1.38(1)
C(19)-C(20)	1.35(1)	C(20)-C(30)	1.76(2)
C(29)-C(33)	1.38(2)	C(29)-C(31)	1.37(2)
C(30)-C(35)	1.49(3)	C(31)-C(32)	1.40(2)
C(31)-C(36)	1.54(3)	C(32)-C(33)	1.43(2)
C(32)-C(37)	1.51(3)	C(33)-C(38)	1.53(3)
C(39)-C(40)	1.41(2)	C(39)-C(58)	1.51(2)
C(40)-C(41)	1.45(2)	C(40)-C(61)	1.50(1)
C(41)-C(42)	1.43(1)	C(41)-C(62)	1.52(1)
C(42)-C(43)	1.51(1)	C(43)-C(44)	1.49(1)
C(44)-C(45)	1.36(1)	C(45)-C(46)	1.44(1)
C(45)-C(63)	1.51(1)	C(46)-C(47)	1.38(1)
C(46)-C(64)	1.51(1)	C(47)-C(48)	1.49(1)
C(48)-C(49)	1.48(1)	C(49)-C(50)	1.35(1)
C(49)-C(51)	1.44(1)	C(50)-C(54)	1.48(1)
C(52)-C(53)	1.49(2)	C(53)-C(54)	1.48(1)
C(54)-C(55)	1.34(1)	C(55)-C(56)	1.48(2)
C(55)-C(65)	1.50(2)	C(56)-C(57)	1.38(2)
C(56)-C(66)	1.50(2)	C(57)-C(58)	1.47(1)
C(67A)-C(68A)	1.395(8)	C(67A)-C(71A)	1.395(8)
C(67A)-C(72A)	1.530(8)	C(68A)-C(69A)	1.397(8)
C(68A)-C(73A)	1.528(8)	C(69A)-C(70A)	1.395(8)
C(69A)-C(74A)	1.527(8)	C(70A)-C(71A)	1.399(8)
C(70A)-C(75A)	1.525(8)	C(71A)-C(76A)	1.53(1)
C(67B)-C(68B)	1.393(8)	C(67B)-C(71B)	1.398(8)
C(67B)-C(72B)	1.522(8)	C(68B)-C(69B)	1.395(8)
C(68B)-C(73B)	1.527(8)	C(69B)-C(70B)	1.396(8)
C(69B)-C(74B)	1.528(8)	C(70B)-C(71B)	1.398(8)
C(70B)-C(75B)	1.525(8)	C(71B)-C(76B)	1.522(8)
C(3)-Fe(1)-C(30)	175.5(5)	C(3)-Fe(1)-C(2)	41.2(4)
C(30)-Fe(1)-C(2)	135.5(5)	C(3)-Fe(1)-C(32)	111.1(5)
C(30)-Fe(1)-C(33)	66.5(6)	C(2)-Fe(1)-C(32)	112.9(5)
C(3)-Fe(1)-C(33)	114.9(5)	C(30)-Fe(1)-C(33)	66.0(5)
C(2)-Fe(1)-C(33)	144.1(5)	C(32)-Fe(1)-C(33)	40.9(7)
C(3)-Fe(1)-C(29)	143.9(5)	C(30)-Fe(1)-C(29)	39.5(5)
C(2)-Fe(1)-C(29)	174.8(5)	C(32)-Fe(1)-C(29)	67.4(5)
C(33)-Fe(1)-C(29)	39.3(5)	C(2)-Fe(1)-C(31)	136.6(6)
C(30)-Fe(1)-C(31)	39.1(7)	C(33)-Fe(1)-C(31)	110.0(5)
C(32)-Fe(1)-C(31)	39.9(7)	C(2)-Fe(1)-C(1)	67.2(6)
C(29)-Fe(1)-C(31)	66.9(6)	C(3)-Fe(1)-C(1)	0.3(4)
C(33)-Fe(1)-C(1)	138.7(6)	C(31)-Fe(1)-C(1)	174.8(4)
C(29)-Fe(1)-C(1)	136.1(4)	C(31)-Fe(1)-C(1)	109.4(5)
C(3)-Fe(1)-C(4)	40.2(4)	C(30)-Fe(1)-C(4)	144.2(5)
C(2)-Fe(1)-C(4)	70.1(4)	C(32)-Fe(1)-C(4)	134.7(7)
C(33)-Fe(1)-C(4)	109.4(4)	C(29)-Fe(1)-C(4)	113.6(4)

C(31) - Fe(1) - C(4)	174.6(6)	C(1) - Fe(1) - C(4)	74.3(3)
C(3) - Fe(1) - P(1)	76.7(3)	C(30) - Fe(1) - P(1)	106.2(4)
C(2) - Fe(1) - P(1)	76.7(3)	C(32) - Fe(1) - P(1)	126(2)
C(33) - Fe(1) - P(1)	131.5(6)	C(29) - Fe(1) - P(1)	102.9(3)
C(31) - Fe(1) - P(1)	137.3(6)	C(1) - Fe(1) - P(1)	128(1)
C(4) - Fe(1) - P(1)	18.1(2)	C(69B) - Fe(2) - C(69A)	67.4(5)
C(69B) - Fe(2) - C(69A)	47.3(6)	C(71B) - Fe(2) - C(71A)	63(1)
C(69B) - Fe(2) - C(41)	127.2(4)	C(71B) - Fe(2) - C(41)	138.4(5)
C(69A) - Fe(2) - C(41)	144.5(7)	C(69B) - Fe(2) - C(68A)	58.2(6)
C(71B) - Fe(2) - C(68A)	57.2(8)	C(69A) - Fe(2) - C(68A)	41.0(5)
C(41) - Fe(2) - C(68A)	127.6(7)	C(69A) - Fe(2) - C(70B)	40.2(3)
C(41) - Fe(2) - C(70B)	40.3(3)	C(69A) - Fe(2) - C(70B)	38.3(3)
C(41) - Fe(2) - C(70B)	40.3(3)	C(71B) - Fe(2) - C(70B)	39.8(3)
C(69B) - Fe(2) - C(69B)	67.1(5)	C(71B) - Fe(2) - C(67B)	71.2(3)
C(69A) - Fe(2) - C(67B)	52.4(7)	C(41) - Fe(2) - C(67B)	152.4(5)
C(68A) - Fe(2) - C(67B)	32.8(7)	C(70B) - Fe(2) - C(67B)	67.1(5)
C(69B) - Fe(2) - C(70A)	32.8(7)	C(71B) - Fe(2) - C(70A)	41.9(8)
C(69A) - Fe(2) - C(70A)	40.2(6)	C(41) - Fe(2) - C(70A)	114.2(8)
C(67B) - Fe(2) - C(70A)	67(1)	C(70B) - Fe(2) - C(70A)	8(1)
C(67B) - Fe(2) - C(68B)	64(1)	C(69B) - Fe(2) - C(68B)	40.2(3)
C(68A) - Fe(2) - C(68B)	66.5(5)	C(69A) - Fe(2) - C(68B)	23.1(6)
C(41) - Fe(2) - C(68B)	67.1(5)	C(68A) - Fe(2) - C(68B)	21.6(6)
C(70A) - Fe(2) - C(68B)	59.5(8)	C(67B) - Fe(2) - C(68B)	39.7(3)
C(71B) - Fe(2) - C(67A)	30.1(6)	C(69B) - Fe(2) - C(67A)	80.3(7)
C(71B) - Fe(2) - C(67A)	47.1(6)	C(69A) - Fe(2) - C(67A)	68.0(8)
C(70B) - Fe(2) - C(67A)	58.6(7)	C(68A) - Fe(2) - C(67A)	19.9(7)
C(70A) - Fe(2) - C(67A)	66.1(5)	C(68B) - Fe(2) - C(67A)	58.6(7)
C(69B) - Fe(2) - C(40)	104.6(5)	C(71B) - Fe(2) - C(40)	149.0(4)
C(69A) - Fe(2) - C(40)	117.4(8)	C(41) - Fe(2) - C(40)	41.3(5)
C(67B) - Fe(2) - C(40)	145.4(8)	C(70B) - Fe(2) - C(40)	114.4(5)
C(68B) - Fe(2) - C(40)	127.2(5)	C(70A) - Fe(2) - C(40)	116.1(8)
C(69B) - Fe(2) - C(42)	165.6(4)	C(67A) - Fe(2) - C(40)	174.2(8)
C(69A) - Fe(2) - C(42)	172.0(8)	C(41) - Fe(2) - C(42)	109.6(5)
C(68A) - Fe(2) - C(42)	133.1(6)	C(71B) - Fe(2) - C(42)	40.6(4)
C(68B) - Fe(2) - C(42)	120.1(4)	C(70B) - Fe(2) - C(42)	128.5(4)
C(68B) - Fe(2) - C(42)	153.1(4)	C(70A) - Fe(2) - C(42)	136.5(7)
C(40) - Fe(2) - C(42)	70.7(5)	C(67A) - Fe(2) - C(42)	104.1(7)
C(41) - P(1) - Fe(1)	93.6(4)	C(67A) - Fe(2) - C(42)	91.9(5)
C(19) - P(1) - C(21)	109.0(5)	C(4) - P(1) - Fe(1)	90.2(3)
C(19) - P(1) - C(22)	108.3(5)	C(1) - P(1) - Fe(1)	108.6(5)
C(39) - P(4) - Fe(2)	88.9(5)	C(9) - P(1) - C(21)	93.8(5)
C(42) - P(4) - Fe(2)	60.1(3)	C(16) - P(3) - C(22)	108.4(5)
C(47) - P(5) - C(59)	93.1(5)	C(39) - P(4) - Fe(2)	60.9(3)
C(57) - P(6) - C(54)	109.3(5)	C(47) - P(5) - C(44)	92.7(5)
C(54) - P(6) - C(60)	112.8(7)	C(44) - P(5) - C(59)	108.7(6)
C(2) - C(1) - P(1)	68.6(5)	C(57) - P(6) - C(60)	126.4(8)
C(2) - C(1) - Fe(1)	71.3(3)	C(20) - C(1) - P(1)	120.7(6)
C(1) - C(1) - Fe(1)	125(1)	C(20) - C(1) - Fe(1)	130.6(6)
C(1) - C(1) - C(23)	125(1)	C(20) - C(1) - C(3)	123(1)
C(1) - C(1) - C(23)	125(1)	C(1) - C(2) - C(3)	112.4(8)
C(2) - C(2) - Fe(1)	131.5(7)	C(1) - C(2) - C(23)	123(1)
C(4) - C(3) - C(24)	124(1)	C(4) - C(3) - C(2)	123(1)
C(4) - C(3) - C(24)	171.7(5)	C(2) - C(3) - C(24)	69.5(5)
C(24) - C(3) - Fe(1)	113.1(7)	C(2) - C(3) - Fe(1)	125(1)
C(3) - C(4) - P(1)	68.1(5)	C(3) - C(4) - C(5)	122.3(6)
P(1) - C(4) - Fe(1)	71.2(3)	C(5) - C(4) - P(1)	132.6(7)
O(1) - C(5) - C(4)	123.2(8)	C(5) - C(4) - C(6)	120(1)
C(7) - C(6) - C(5)	120.0(7)	O(1) - C(5) - C(6)	116.4(8)
C(5) - C(6) - P(2)	125.0(7)	C(6) - C(5) - C(4)	108.3(7)
C(9) - C(8) - C(7)	114.2(8)	C(7) - C(6) - P(2)	115(1)
C(9) - C(8) - P(2)	122(1)	C(6) - C(7) - C(8)	120(1)
C(13) - C(12) - Fe(1)	122(1)	C(9) - C(8) - C(26)	124(1)
O(2) - C(10) - C(11)	122(1)	C(13) - C(12) - C(11)	125(1)
C(19) - C(10) - C(11)	118.1(7)	C(13) - C(12) - C(11)	125(1)
C(12) - C(11) - S(1)	113.1(8)	C(13) - C(12) - S(1)	128(1)
C(13) - C(12) - C(11)	128(1)	C(13) - C(14) - S(1)	120.9(7)
C(13) - C(14) - S(1)	118(1)	O(3) - C(15) - C(16)	127(1)
O(3) - C(15) - C(14)	127(1)	C(16) - C(15) - C(14)	107.3(7)
C(17) - C(16) - C(15)	124.4(8)	C(16) - C(15) - P(3)	122(1)
C(15) - C(16) - P(3)	124(1)	C(16) - C(17) - C(18)	122(1)
C(19) - C(18) - C(17)	115(1)	C(18) - C(17) - C(27)	131(1)
C(17) - C(18) - C(28)	128.3(8)	C(18) - C(19) - C(20)	120.5(7)
C(19) - C(20) - C(13)	116.0(7)	C(20) - C(19) - C(20)	108(1)
C(19) - C(20) - C(13)	129(2)	C(33) - C(29) - C(30)	70.5(7)
C(33) - C(29) - Fe(1)	130(1)	C(30) - C(29) - Fe(1)	123(2)
C(34) - C(29) - Fe(1)	122(2)	C(31) - C(30) - C(29)	110(1)
C(31) - C(30) - C(35)		C(29) - C(30) - C(35)	127(2)

C(31) - C(30) - Fe(1)	71.1(7)	C(31) - C(30) - Fe(1)	71.1(7)
C(30) - C(31) - C(32)	108(1)	C(30) - C(31) - C(32)	108(1)
C(32) - C(31) - C(36)	127(2)	C(32) - C(31) - C(36)	127(2)
C(31) - C(32) - Fe(1)	69.6(7)	C(31) - C(32) - Fe(1)	69.6(7)
C(31) - C(32) - C(33)	107(1)	C(31) - C(32) - C(33)	107(1)
C(33) - C(32) - C(37)	118(2)	C(33) - C(32) - C(37)	118(2)
C(33) - C(32) - Fe(1)	69.9(7)	C(33) - C(32) - Fe(1)	69.9(7)
C(29) - C(33) - C(32)	108(1)	C(29) - C(33) - C(32)	108(1)
C(32) - C(33) - C(38)	131(2)	C(32) - C(33) - C(38)	131(2)
C(40) - C(33) - C(58)	125(1)	C(40) - C(33) - C(58)	125(1)
C(58) - C(33) - Fe(1)	120.5(8)	C(58) - C(33) - Fe(1)	120.5(8)
C(39) - C(40) - C(41)	111(1)	C(39) - C(40) - C(41)	111(1)
C(41) - C(40) - C(61)	122(1)	C(41) - C(40) - C(61)	122(1)
C(41) - C(40) - Fe(2)	68.1(5)	C(41) - C(40) - Fe(2)	68.1(5)
C(42) - C(41) - C(40)	113(1)	C(42) - C(41) - C(40)	113(1)
C(40) - C(41) - C(62)	123(1)	C(40) - C(41) - C(62)	123(1)
C(41) - C(42) - Fe(2)	70.6(6)	C(41) - C(42) - Fe(2)	70.6(6)
C(41) - C(42) - C(43)	125(1)	C(41) - C(42) - C(43)	125(1)
C(43) - C(42) - P(4)	121.5(7)	C(43) - C(42) - P(4)	121.5(7)
C(43) - C(42) - Fe(2)	131.2(6)	C(43) - C(42) - Fe(2)	131.2(6)
O(5) - C(43) - C(44)	122(1)	O(5) - C(43) - C(44)	122(1)
C(44) - C(43) - C(42)	115.5(8)	C(44) - C(43) - C(42)	115.5(8)
C(45) - C(44) - P(5)	109.6(7)	C(45) - C(44) - P(5)	109.6(7)
C(44) - C(45) - C(46)	131.1(8)	C(44) - C(45) - C(46)	131.1(8)
C(47) - C(46) - C(64)	124(1)	C(47) - C(46) - C(64)	124(1)
C(46) - C(47) - C(48)	126(1)	C(46) - C(47) - C(48)	126(1)
C(48) - C(47) - P(5)	124.5(8)	C(48) - C(47) - P(5)	124.5(8)
O(6) - C(48) - C(47)	124(1)	O(6) - C(48) - C(47)	124(1)
C(50) - C(49) - C(48)	127(1)	C(50) - C(49) - C(48)	127(1)
C(48) - C(49) - S(2)	123.4(7)	C(48) - C(49) - S(2)	123.4(7)
C(50) - C(51) - C(52)	112(1)	C(50) - C(51) - C(52)	112(1)
C(51) - C(52) - S(2)	110.5(8)	C(51) - C(52) - S(2)	110.5(8)
O(7) - C(53) - C(52)	124(1)	O(7) - C(53) - C(52)	124(1)
C(54) - C(53) - C(52)	117(1)	C(54) - C(53) - C(52)	117(1)
C(55) - C(54) - P(6)	109.2(8)	C(55) - C(54) - P(6)	109.2(8)
C(54) - C(55) - C(56)	114(1)	C(54) - C(55) - C(56)	114(1)
C(57) - C(56) - C(62)	124(1)	C(57) - C(56) - C(62)	124(1)
C(56) - C(57) - C(58)	131(1)	C(56) - C(57) - C(58)	131(1)
O(8) - C(58) - P(6)	120.2(8)	O(8) - C(58) - P(6)	120.2(8)
C(68A) - C(67A) - C(71A)	122(1)	C(68A) - C(67A) - C(71A)	122(1)
C(71A) - C(67A) - C(72A)	107.6(8)	C(71A) - C(67A) - C(72A)	107.6(8)
C(71A) - C(67A) - Fe(2)	73(2)	C(71A) - C(67A) - Fe(2)	73(2)
C(67A) - C(68A) - C(69A)	108.4(8)	C(67A) - C(68A) - C(69A)	108.4(8)
C(69A) - C(68A) - C(73A)	126(1)	C(69A) - C(68A) - C(73A)	126(1)
C(68A) - C(69A) - Fe(2)	68(2)	C(68A) - C(69A) - Fe(2)	68(2)
C(70A) - C(69A) - C(70A)	107.8(8)	C(70A) - C(69A) - C(70A)	107.8(8)
C(70A) - C(69A) - Fe(2)	126(1)	C(70A) - C(69A) - Fe(2)	126(1)
C(67A) - C(70A) - C(75A)	135(1)	C(67A) - C(70A) - C(75A)	135(1)
C(71A) - C(70A) - Fe(2)	73(2)	C(71A) - C(70A) - Fe(2)	73(2)
C(67A) - C(71A) - C(70A)	108.3(8)	C(67A) - C(71A) - C(70A)	108.3(8)
C(70A) - C(71A) - C(76A)	125(1)	C(70A) - C(71A) - C(76A)	125(1)
C(68B) - C(67B) - C(71B)	107.7(7)	C(68B) - C(67B) - C(71B)	107.7(7)
C(71B) - C(67B) - C(72B)	125.1(7)	C(71B) - C(67B) - C(72B)	125.1(7)
C(71B) - C(67B) - Fe(2)	70(1)	C(71B) - C(67B) - Fe(2)	70(1)
C(67B) - C(68B) - C(69B)	108.2(7)	C(67B) - C(68B) - C(69B)	108.2(7)
C(69B) - C(68B) - Fe(2)	126.1(7)	C(69B) - C(68B) - Fe(2)	126.1(7)
C(70B) - C(69B) - C(68B)	68.9(8)	C(70B) - C(69B) - C(68B)	68.9(8)
C(68B) - C(69B) - C(74B)	108.1(7)	C(68B) - C(69B) - C(74B)	108.1(7)
C(69B) - C(68B) - Fe(2)	125.5(8)	C(69B) - C(68B) - Fe(2)	125.5(8)
C(71B) - C(70B) - C(75B)	107.7(7)	C(71B) - C(70B) - C(75B)	107.7(7)
C(71B) - C(70B) - Fe(2)	70(1)	C(71B) - C(70B) - Fe(2)	70(1)
C(70B) - C(71B) - C(67B)	108.2(7)	C(70B) - C(71B) - C(67B)	108.2(7)
C(67B) - C(71B) - C(76B)	126.1(8)	C(67B) - C(71B) - C(76B)	126.1(8)
C(67B) - C(71B) - Fe(2)	71(1)	C(67B) - C(71B) - Fe(2)	71(1)
C(76B) - C(71B) - Fe(2)	127(1)	C(76B) - C(71B) - Fe(2)	127(1)

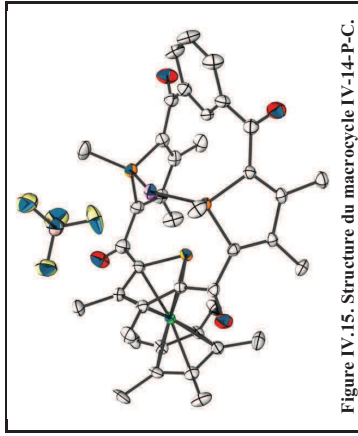


Figure IV.15. Structure du macrocycle IV-14-P-C.

Compound
Molecular formula
Molecular weight
Crystal habit
Crystal dimensions(mm)
Crystal system
Space group

ae564

2(C₄₀H₄₃AgBF₄FeO₄P₃)·CH₂Cl₂

Red Needle

0.32x0.06x0.04

triclinic

P-1

8.927(1)

21.524(1)

21.752(1)

90.464(1)

92.507(1)

98.730(1)

4126.7(5)

4

1.567

1980

1.066

Absorption corrections
Diffractometer
X-ray source

multi-scan ; 0.7267 min, 0.9586 max

KappaCCD

MoK α

0.71069

graphite

150.0(1)

phi and omega scans

27.48

-11 11 ; -27 27 ; -28 28

56174

18722

0.0477

15140

I > 2 σ (I)

Fsqd

constr

1026

14

0.0922

0.0480

0.0190 ; 12.056

1.090

0.612(0.101) / -0.578(0.101)

difference peak / hole (e \AA^{-3})

Table 3 . Bond lengths (Å) and angles (deg) for ae564

Ag (1)-P (2)	2.397 (1)	Ag (1)-P (3)	2.409 (1)
Ag (1)-P (1)	2.485 (3)	Ag (1)-P (1)	2.917 (1)
Fe (1)-C (3)	2.055 (4)	Fe (1)-C (31)	2.055 (4)
Fe (1)-C (35)	2.059 (4)	Fe (1)-C (2)	2.059 (4)
Fe (1)-C (32)	2.064 (4)	Fe (1)-C (33)	2.070 (4)
Fe (1)-C (34)	2.075 (4)	Fe (1)-C (1)	2.079 (4)
Fe (1)-C (4)	2.091 (4)	Fe (1)-P (1)	2.298 (1)
P (1)-C (1)	1.780 (3)	P (1)-C (4)	1.787 (4)
P (2)-C (16)	1.801 (4)	P (2)-C (19)	1.808 (4)
P (3)-C (18)	1.826 (4)	P (3)-C (18)	1.825 (4)
P (1)-C (27)	1.845 (4)	P (1)-C (27)	1.845 (4)
F (1)-B (1)	1.416 (6)	F (2)-B (1)	1.384 (6)
F (1)-B (1)	1.365 (5)	F (4)-B (1)	1.374 (5)
O (1)-C (5)	1.225 (5)	O (2)-C (10)	1.216 (5)
O (3)-C (17)	1.225 (5)	O (4)-C (22)	1.224 (4)
O (1)-C (2)	1.437 (5)	O (1)-C (22)	1.437 (5)
C (2)-C (3)	1.432 (5)	C (1)-C (23)	1.450 (5)
C (3)-C (4)	1.434 (5)	C (3)-C (24)	1.457 (5)
C (4)-C (5)	1.484 (5)	C (5)-C (6)	1.506 (5)
C (6)-C (7)	1.351 (5)	C (7)-C (8)	1.484 (6)
C (7)-C (25)	1.502 (6)	C (8)-C (9)	1.356 (5)
C (10)-C (11)	1.503 (5)	C (9)-C (10)	1.481 (5)
C (11)-C (12)	1.506 (6)	C (11)-C (16)	1.394 (6)
C (12)-C (13)	1.501 (5)	C (12)-C (14)	1.501 (6)
C (13)-C (17)	1.493 (5)	C (14)-C (15)	1.371 (6)
C (14)-H (14)	0.9500	C (15)-C (15)	1.378 (6)
C (15)-H (15)	0.9500	C (16)-H (16)	0.9500
C (17)-C (18)	1.489 (5)	C (18)-C (19)	1.359 (5)
C (19)-C (20)	1.486 (5)	C (19)-C (28)	1.493 (5)
C (20)-C (21)	1.351 (5)	C (20)-C (29)	1.503 (5)
C (21)-C (22)	1.501 (5)	C (23)-H (23A)	0.9800
C (23)-H (23B)	0.9800	C (23)-H (23C)	0.9800
C (24)-H (24A)	0.9800	C (24)-H (24B)	0.9800
C (25)-H (25A)	0.9800	C (25)-H (25C)	0.9800
C (26)-H (26A)	0.9800	C (26)-H (26B)	0.9800
C (27)-H (27A)	0.9800	C (27)-H (27C)	0.9800
C (28)-H (28A)	0.9800	C (28)-H (28B)	0.9800
C (28)-H (28C)	0.9800	C (29)-H (29A)	0.9800
C (29)-H (29B)	0.9800	C (29)-H (29C)	0.9800
C (30)-H (30A)	0.9800	C (30)-H (30B)	0.9800
C (31)-C (32)	1.437 (5)	C (31)-C (35)	1.423 (5)
C (32)-C (33)	1.429 (5)	C (32)-C (37)	1.495 (5)
C (33)-C (34)	1.436 (5)	C (33)-C (38)	1.501 (5)
C (34)-C (35)	1.427 (5)	C (34)-C (39)	1.492 (5)
C (35)-C (40)	1.495 (5)	C (36)-H (36A)	0.9800
C (36)-H (36B)	0.9800	C (37)-H (37A)	0.9800
C (37)-H (37B)	0.9800	C (38)-H (38A)	0.9800
C (38)-H (38B)	0.9800	C (38)-H (38C)	0.9800
C (39)-H (39A)	0.9800	C (39)-H (39B)	0.9800
C (39)-H (39C)	0.9800	C (40)-H (40A)	0.9800
C (40)-H (40B)	0.9800	C (40)-H (40C)	0.9800
Ag (2)-P (6)	2.392 (1)	Ag (2)-P (5)	2.396 (1)
Ag (2)-P (4)	2.518 (3)	Ag (2)-P (4)	2.916 (1)
Fe (2)-C (75)	2.052 (3)	Fe (2)-C (42)	2.063 (3)
Fe (2)-C (71)	2.063 (4)	Fe (2)-C (43)	2.066 (4)
Fe (2)-C (74)	2.074 (3)	Fe (2)-C (72)	2.079 (4)
Fe (2)-C (73)	2.083 (4)	Fe (2)-C (44)	2.089 (3)
Fe (2)-C (41)	2.095 (3)	Fe (2)-P (4)	2.296 (1)
P (4)-C (41)	1.785 (3)	P (4)-C (44)	1.788 (3)
P (5)-C (49)	1.807 (4)	P (5)-C (46)	1.814 (3)
P (5)-C (51)	1.827 (4)	P (5)-C (50)	1.825 (4)
P (6)-B (2)	1.814 (6)	P (6)-C (70)	1.825 (4)
F (5)-B (2)	1.410 (6)	F (6)-B (2)	1.363 (6)
F (7)-B (2)	1.391 (6)	F (8)-B (2)	1.368 (5)
O (5)-C (45)	1.223 (4)	O (6)-C (50)	1.218 (4)
O (7)-C (57)	1.216 (4)	O (8)-C (62)	1.218 (4)
C (41)-C (42)	1.445 (5)	C (41)-C (62)	1.476 (5)
C (42)-C (43)	1.429 (5)	C (42)-C (63)	1.500 (5)
C (43)-C (44)	1.440 (5)	C (43)-C (64)	1.504 (5)
C (44)-C (45)	1.481 (5)	C (45)-C (46)	1.493 (5)
C (46)-C (47)	1.355 (5)	C (47)-C (48)	1.488 (5)
C (47)-C (65)	1.499 (5)	C (48)-C (49)	1.355 (5)
C (48)-C (66)	1.501 (5)	C (49)-C (50)	1.467 (5)
C (50)-C (51)	1.490 (5)	C (51)-C (52)	1.398 (5)
C (52)-C (53)	0.9500	C (53)-C (54)	1.393 (5)
C (53)-H (52)	0.9500	C (54)-C (55)	1.387 (6)
C (54)-H (54)	0.9500	C (55)-C (56)	1.386 (6)
C (55)-H (55)	0.9500	C (56)-H (56)	0.9500
C (57)-C (58)	1.489 (5)	C (58)-H (59)	1.352 (5)

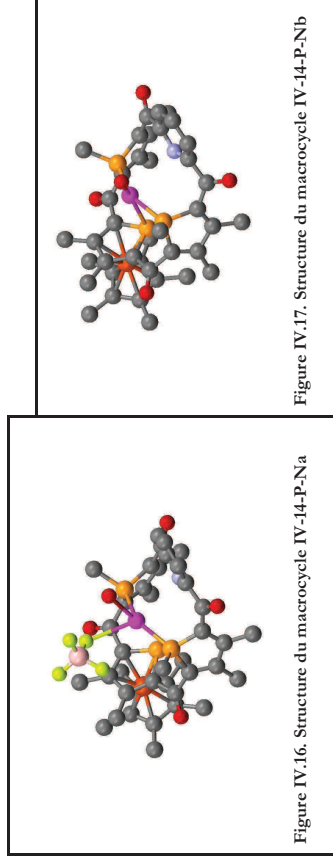
C(59) -C(60)	1.489(5)	C(59) -C(68)	1.495(5)
C(60) -C(61)	1.345(5)	C(60) -C(69)	1.491(5)
C(61) -C(62)	1.515(5)	C(63) -H(63A)	0.9800
C(63) -H(63B)	0.9800	C(63) -H(63C)	0.9800
C(64) -H(64A)	0.9800	C(64) -H(64B)	0.9800
C(64) -H(64C)	0.9800	C(65) -H(65A)	0.9800
C(65) -H(65B)	0.9800	C(65) -H(65C)	0.9800
C(66) -H(66A)	0.9800	C(66) -H(66B)	0.9800
C(66) -H(66C)	0.9800	C(67) -H(67A)	0.9800
C(67) -H(67B)	0.9800	C(68) -H(68B)	0.9800
C(68) -H(68A)	0.9800	C(69) -H(69A)	0.9800
C(69) -H(69B)	0.9800	C(70) -H(70A)	0.9800
C(70) -H(70B)	0.9800	C(71) -C(75)	1.434(5)
C(70) -H(70C)	0.9800	C(71) -C(76)	1.498(5)
C(71) -C(72)	1.437(5)	C(72) -C(77)	1.505(5)
C(72) -C(73)	1.420(5)	C(73) -C(78)	1.496(5)
C(73) -C(74)	1.442(5)	C(74) -C(75)	1.492(5)
C(74) -C(75)	1.433(5)	C(75) -C(76)	0.9800
C(75) -C(80)	1.504(5)	C(76) -H(76A)	0.9800
C(76) -H(76B)	0.9800	C(77) -H(77A)	0.9800
C(77) -H(77C)	0.9800	C(78) -H(78A)	0.9800
C(78) -H(78B)	0.9800	C(78) -H(78C)	0.9800
C(79) -H(79A)	0.9800	C(79) -H(79B)	0.9800
C(80) -H(80A)	0.9800	C(80) -H(80B)	0.9800
C(81) -C(81A)	1.740(5)	C(81) -C(81B)	1.791(6)
C(81) -C(81C)	0.9900		0.9900
C(81) -H(81A)			

P(2) -Ag(1) -F(1)	115.61(7)
P(2) -Ag(1) -F(1)	83.89(3)
F(1) -Ag(1) -F(1)	109.30(8)
C(3) -Fe(1) -C(35)	143.4(2)
C(31) -Fe(1) -C(2)	40.7(1)
C(35) -Fe(1) -C(2)	175.0(2)
C(31) -Fe(1) -C(32)	40.8(2)
C(2) -Fe(1) -C(32)	106.9(1)
C(31) -Fe(1) -C(33)	109.5(2)
C(2) -Fe(1) -C(33)	109.5(2)
C(3) -Fe(1) -C(34)	111.0(2)
C(35) -Fe(1) -C(34)	40.4(1)
C(32) -Fe(1) -C(34)	68.2(2)
C(33) -Fe(1) -C(1)	70.0(1)
C(35) -Fe(1) -C(1)	139.0(1)
C(32) -Fe(1) -C(1)	110.8(1)
C(34) -Fe(1) -C(1)	178.9(2)
C(31) -Fe(1) -C(4)	147.6(2)
C(2) -Fe(1) -C(4)	69.6(1)
C(33) -Fe(1) -C(4)	130.7(2)
C(1) -Fe(1) -C(4)	73.1(1)
C(3) -Fe(1) -F(1)	109.8(1)
C(31) -Fe(1) -F(1)	126.0(4)
C(33) -Fe(1) -F(1)	126.0(4)
C(3) -Fe(1) -P(1)	106.7(3)
C(31) -Fe(1) -P(1)	173.1(1)
C(1) -P(1) -F(1)	47.7(1)
C(1) -P(1) -C(4)	88.2(2)
C(4) -P(1) -Fe(1)	60.0(1)
C(4) -P(1) -Ag(1)	86.6(1)
C(6) -P(2) -C(9)	91.7(2)
C(9) -P(2) -C(27)	103.8(2)
C(9) -P(2) -Ag(1)	118.1(1)
C(18) -P(3) -C(21)	91.6(2)
C(21) -P(3) -C(30)	103.9(2)
C(21) -P(3) -Ag(1)	113.2(1)
B(1) -F(1) -Ag(1)	124.9(3)
C(2) -C(1) -F(1)	144.5(2)
C(2) -C(1) -Fe(1)	62.3(1)
P(1) -C(1) -Fe(1)	72.6(1)
C(3) -C(2) -C(23)	124.2(3)
C(3) -C(2) -Fe(1)	69.5(2)
C(23) -C(2) -Fe(1)	130.4(3)
C(2) -C(3) -C(24)	124.9(3)
C(2) -C(3) -Fe(1)	69.8(2)
C(24) -C(3) -Fe(1)	114.4(3)
C(3) -C(4) -P(1)	68.4(2)
C(3) -C(4) -Fe(1)	122.2(1)
P(1) -C(4) -Fe(1)	93.5(8)
O(1) -C(5) -C(6)	124.7(4)
C(4) -C(5) -C(6)	113.0(3)
C(4) -C(5) -C(1)	126.0(4)
C(6) -C(5) -C(1)	122.9(3)
C(1) -C(6) -C(2)	120.1(4)
C(1) -C(6) -C(7)	113.9(3)
C(9) -C(8) -C(7)	121.1(4)
C(7) -C(8) -C(26)	121.0(3)
C(8) -C(9) -P(2)	40.6(1)
C(8) -C(9) -C(10)	121.0(4)
O(2) -C(10) -C(9)	119.1(3)
C(9) -C(10) -C(11)	

C(16) -C(11) -C(12)	119.3(4)	C(16) -C(11) -C(10)	117.8(3)
C(12) -C(11) -C(10)	122.8(4)	C(11) -C(12) -C(13)	119.8(3)
C(11) -C(12) -H(12)	120.1	C(13) -C(12) -H(12)	120.1
C(14) -C(13) -C(17)	119.3(4)	C(14) -C(13) -C(14)	118.3(4)
C(12) -C(13) -C(17)	122.4(3)	C(13) -C(14) -H(14)	119.6
C(15) -C(14) -H(14)	119.9(4)	C(16) -C(15) -H(15)	120.1
C(14) -C(15) -H(15)	120.1	C(15) -C(16) -C(11)	120.8(4)
C(15) -C(16) -H(16)	119.6	O(3) -C(17) -C(13)	120.1(4)
C(18) -C(17) -C(13)	120.1(3)	C(19) -C(18) -C(17)	124.7(3)
C(19) -C(18) -F(1)	152.7(3)	C(17) -C(18) -F(1)	152.7(3)
C(20) -C(19) -C(18)	113.7(3)	C(21) -C(20) -C(19)	119.5
C(19) -C(20) -C(23)	125.8(3)	C(19) -C(20) -P(3)	120.4(3)
C(20) -C(21) -P(3)	126.8(3)	O(4) -C(22) -C(1)	110.4(3)
C(22) -C(21) -P(3)	122.1(3)	C(1) -C(22) -C(21)	125.6(3)
O(4) -C(22) -C(21)	122.1(3)	C(2) -C(23) -H(23B)	112.5(3)
C(2) -C(23) -H(23B)	109.5	C(2) -C(23) -H(23C)	109.5
H(23A) -C(23) -H(23B)	109.5	H(23B) -C(23) -H(23C)	109.5
C(3) -C(24) -H(24A)	109.5	C(3) -C(24) -H(24B)	109.5
H(24A) -C(24) -H(24B)	109.5	H(24B) -C(24) -H(24C)	109.5
C(7) -C(25) -H(25A)	109.5	C(7) -C(25) -H(25B)	109.5
H(25A) -C(25) -H(25B)	109.5	H(25B) -C(25) -H(25C)	109.5
C(8) -C(26) -H(26A)	109.5	C(8) -C(26) -H(26B)	109.5
H(26A) -C(26) -H(26B)	109.5	H(26B) -C(26) -H(26C)	109.5
P(2) -C(27) -H(27A)	109.5	P(2) -C(27) -H(27B)	109.5
H(27A) -C(27) -H(27B)	109.5	H(27B) -C(27) -H(27C)	109.5
C(19) -C(28) -H(28A)	109.5	C(19) -C(28) -H(28B)	109.5
H(28A) -C(28) -H(28B)	109.5	H(28B) -C(28) -H(28C)	109.5
C(20) -C(29) -H(29A)	109.5	C(20) -C(29) -H(29B)	109.5
H(29A) -C(29) -H(29B)	109.5	H(29B) -C(29) -H(29C)	109.5
C(3) -C(30) -H(30A)	109.5	C(3) -C(30) -H(30B)	109.5
H(30A) -C(30) -H(30B)	109.5	H(30B) -C(30) -H(30C)	109.5
C(35) -C(31) -C(36)	125.3(4)	C(35) -C(31) -Fe(1)	69.9(2)
C(32) -C(31) -C(36)	126.8(4)	C(36) -C(31) -Fe(1)	128.5(3)
C(33) -C(32) -C(37)	125.9(4)	C(33) -C(32) -C(37)	126.2(4)
C(37) -C(32) -Fe(1)	70.0(2)	C(37) -C(32) -Fe(1)	129.1(3)
C(32) -C(33) -C(38)	126.4(4)	C(32) -C(33) -C(38)	126.4(4)
C(32) -C(33) -Fe(1)	69.5(2)	C(38) -C(33) -Fe(1)	129.8(3)
C(35) -C(34) -C(39)	126.4(3)	C(35) -C(34) -Fe(1)	69.2(2)
C(34) -C(39) -H(39A)	126.0(4)	C(34) -C(39) -H(39B)	126.0(4)
C(31) -C(35) -C(40)	125.5(3)	C(31) -C(35) -C(40)	125.5(3)
C(31) -C(35) -Fe(1)	69.7(2)	C(40) -C(35) -Fe(1)	128.5(3)
C(31) -C(36) -H(36B)	109.5	C(31) -C(36) -H(36C)	109.5
H(36A) -C(36) -H(36B)	109.5	H(36B) -C(36) -H(36C)	109.5
C(32) -C(37) -H(37B)	109.5	C(32) -C(37) -H(37C)	109.5
H(37A) -C(37) -H(37B)	109.5	H(37B) -C(37) -H(37C)	109.5
C(33) -C(38) -H(38B)	109.5	C(33) -C(38) -H(38B)	109.5
H(38A) -C(38) -H(38B)	109.5	H(38B) -C(38) -H(38C)	109.5
C(34) -C(39) -H(39A)	109.5	C(34) -C(39) -H(39B)	109.5
H(39A) -C(39) -H(39B)	109.5	H(39B) -C(39) -H(39C)	109.5
C(35) -C(40) -H(40A)	109.5	C(35) -C(40) -H(40B)	109.5
H(40A) -C(40) -H(40B)	109.5	H(40B) -C(40) -H(40C)	109.5
F(3) -B(1) -F(2)	111.7(4)	F(3) -B(1) -F(1)	111.3(4)
F(4) -B(1) -F(1)	111.9(4)	F(2) -B(1) -F(1)	107.9(4)
P(6) -Ag(2) -F(5)	148.2(4)	P(6) -Ag(2) -F(5)	118.26(8)
P(5) -Ag(2) -F(4)	93.53(8)	F(5) -Ag(2) -F(4)	83.11(3)
C(75) -Fe(2) -C(42)	170.9(1)	C(75) -Fe(2) -C(71)	112.26(8)
C(42) -Fe(2) -C(71)	144.4(1)	C(71) -Fe(2) -C(43)	133.8(1)
C(42) -Fe(2) -C(43)	40.5(1)	C(43) -Fe(2) -C(74)	174.5(1)
C(71) -Fe(2) -C(74)	68.5(1)	C(73) -Fe(2) -C(74)	106.2(1)
C(75) -Fe(2) -C(72)	68.2(1)	C(43) -Fe(2) -C(72)	111.8(1)
C(71) -Fe(2) -C(72)	40.6(1)	C(42) -Fe(2) -C(72)	140.1(1)
C(74) -Fe(2) -C(72)	68.1(1)	C(75) -Fe(2) -C(73)	67.9(2)
C(42) -Fe(2) -C(73)	105.8(1)		

C(43) - Fe(2) - C(73)	109.6(1)	C(74) - Fe(2) - C(73)	40.6(1)
C(72) - Fe(2) - C(73)	69.9(2)	C(75) - Fe(2) - C(44)	110.1(1)
C(42) - Fe(2) - C(44)	39.8(1)	C(71) - Fe(2) - C(44)	138.5(1)
C(43) - Fe(2) - C(44)	40.6(1)	C(74) - Fe(2) - C(44)	110.1(1)
C(72) - Fe(2) - C(44)	178.1(1)	C(73) - Fe(2) - C(44)	139.1(1)
C(75) - Fe(2) - C(41)	148.5(1)	C(42) - Fe(2) - C(41)	40.7(1)
C(71) - Fe(2) - C(41)	115.5(1)	C(43) - Fe(2) - C(41)	69.6(1)
C(74) - Fe(2) - C(41)	169.7(1)	C(72) - Fe(2) - C(41)	108.7(1)
C(73) - Fe(2) - C(41)	130.9(1)	C(44) - Fe(2) - C(41)	73.2(1)
C(75) - Fe(2) - P(4)	110.0(1)	C(42) - Fe(2) - P(4)	76.9(1)
C(71) - Fe(2) - P(4)	106.1(1)	C(43) - Fe(2) - P(4)	76.8(1)
C(74) - Fe(2) - P(4)	111.0(1)	C(72) - Fe(2) - P(4)	43.3(2)
C(73) - Fe(2) - P(4)	114.7(1)	C(44) - Fe(2) - P(4)	43.3(2)
C(41) - Fe(2) - P(4)	47.7(1)	C(41) - P(4) - C(44)	88.5(2)
C(41) - P(4) - Fe(2)	60.2(1)	C(44) - P(4) - Fe(2)	60.0(1)
C(41) - P(4) - Ag(2)	85.3(2)	C(44) - P(4) - Ag(2)	87.2(1)
Fe(2) - P(4) - Ag(2)	130.73(4)	C(49) - P(5) - C(46)	91.7(2)
C(49) - P(5) - C(67)	105.7(2)	C(46) - P(5) - C(67)	105.3(2)
C(49) - P(5) - Ag(2)	117.4(1)	C(46) - P(5) - Ag(2)	114.1(1)
C(67) - P(5) - Ag(2)	118.8(1)	C(58) - P(6) - C(61)	91.2(2)
C(58) - P(6) - C(70)	106.5(2)	C(61) - P(6) - C(70)	107.1(2)
C(58) - P(6) - Ag(2)	119.1(2)	C(61) - P(6) - Ag(2)	111.1(1)
C(70) - P(6) - Ag(2)	118.2(2)	B(2) - F(5) - Ag(2)	120.8(3)
C(42) - C(41) - C(62)	125.3(3)	C(42) - C(41) - P(4)	68.5(2)
C(62) - C(41) - P(4)	120.2(3)	5(4) - C(41) - Fe(2)	68.5(2)
C(62) - C(41) - Fe(2)	114.5(3)	5(4) - C(41) - P(4)	12.0(3)
C(41) - C(42) - C(63)	123.6(3)	C(43) - C(42) - Fe(2)	12.0(3)
C(41) - C(42) - Fe(2)	70.9(2)	C(43) - C(42) - P(6)	69.9(2)
C(42) - C(43) - C(64)	121.8(3)	C(42) - C(43) - C(64)	128.6(2)
C(44) - C(43) - C(64)	123.8(3)	C(42) - C(43) - Fe(2)	124.2(3)
C(44) - C(43) - Fe(2)	70.6(2)	C(64) - C(43) - Fe(2)	69.6(2)
C(43) - C(44) - C(45)	126.4(3)	C(64) - C(44) - P(4)	131.3(3)
C(45) - C(44) - P(4)	131.8(2)	C(43) - C(44) - Fe(2)	68.9(2)
C(45) - C(44) - Fe(2)	131.8(2)	P(4) - C(44) - Fe(2)	72.2(1)
O(5) - C(45) - C(44)	124.3(3)	O(5) - C(45) - C(46)	121.7(3)
C(44) - C(45) - C(46)	113.9(3)	C(47) - C(46) - C(45)	127.4(3)
C(47) - C(46) - P(5)	110.0(3)	C(45) - C(46) - P(5)	122.1(2)
C(46) - C(47) - C(48)	113.9(3)	C(46) - C(47) - C(65)	126.4(3)
C(48) - C(47) - C(65)	125.6(3)	C(47) - C(48) - C(65)	126.4(3)
C(48) - C(48) - C(65)	125.5(3)	C(47) - C(48) - P(6)	110.1(3)
C(48) - C(49) - C(50)	125.5(3)	C(48) - C(49) - P(5)	110.1(3)
C(50) - C(49) - P(5)	124.4(3)	O(6) - C(50) - C(49)	119.2(3)
O(6) - C(50) - C(51)	120.4(3)	C(49) - C(50) - C(51)	120.4(3)
C(52) - C(51) - C(56)	119.0(4)	C(52) - C(51) - C(50)	123.5(3)
C(56) - C(51) - C(50)	117.4(3)	C(51) - C(52) - C(50)	120.3(3)
C(51) - C(52) - H(52)	119.9	C(53) - C(52) - H(52)	119.9
C(54) - C(53) - C(52)	119.5(4)	C(54) - C(53) - C(57)	117.1(3)
C(52) - C(53) - C(57)	122.2(3)	C(55) - C(54) - C(53)	120.6(4)
C(55) - C(54) - H(54)	119.7	C(53) - C(54) - H(54)	120.6(4)
C(56) - C(55) - C(54)	119.7(4)	C(56) - C(55) - H(55)	120.1
C(54) - C(55) - H(55)	120.1	C(51) - C(56) - C(51)	120.8(4)
C(55) - C(56) - H(56)	119.6	C(51) - C(56) - H(56)	119.6
C(56) - C(57) - C(53)	120.4(3)	C(57) - C(58) - C(53)	121.3(3)
C(58) - C(57) - C(53)	120.4(3)	C(57) - C(58) - P(6)	125.6(3)
C(58) - C(58) - P(6)	113.8(3)	C(58) - C(59) - C(68)	126.9(4)
C(60) - C(59) - C(68)	120.1(4)	C(61) - C(60) - C(59)	114.4(3)
C(61) - C(60) - C(69)	125.4(4)	C(59) - C(60) - C(69)	120.1(4)
C(60) - C(61) - C(62)	126.0(4)	C(60) - C(61) - P(6)	110.2(3)
C(62) - C(61) - P(6)	122.2(3)	O(8) - C(62) - C(41)	125.4(3)
O(8) - C(62) - C(61)	122.0(3)	C(41) - C(62) - C(61)	112.6(3)
C(42) - C(63) - H(63A)	109.5	C(42) - C(63) - H(63B)	109.5
H(63A) - C(63) - H(63B)	109.5	C(42) - C(63) - H(63C)	109.5
C(43) - C(64) - H(64A)	109.5	C(43) - C(64) - H(64B)	109.5
H(64A) - C(64) - H(64B)	109.5	H(64B) - C(64) - H(64C)	109.5
C(47) - C(65) - H(65A)	109.5	C(47) - C(65) - H(65B)	109.5
H(65A) - C(65) - H(65B)	109.5	C(47) - C(65) - H(65C)	109.5
H(65A) - C(65) - H(65C)	109.5	H(65B) - C(65) - H(65C)	109.5
C(48) - C(66) - H(66A)	109.5	C(48) - C(66) - H(66B)	109.5
H(66A) - C(66) - H(66B)	109.5	H(66A) - C(66) - H(66C)	109.5
P(5) - C(67) - H(67A)	109.5	P(5) - C(67) - H(67B)	109.5
H(67A) - C(67) - H(67B)	109.5	P(5) - C(67) - H(67C)	109.5
H(67A) - C(67) - H(67C)	109.5	C(59) - C(68) - H(68A)	109.5
C(59) - C(68) - H(68B)	109.5	H(68A) - C(68) - H(68B)	109.5
H(68A) - C(68) - H(68C)	109.5	C(60) - C(69) - H(69A)	109.5
C(60) - C(69) - H(69B)	109.5	C(60) - C(69) - H(69C)	109.5
H(69A) - C(69) - H(69B)	109.5	H(69B) - C(69) - H(69C)	109.5
P(6) - C(70) - H(70A)	109.5	P(6) - C(70) - H(70B)	109.5
H(70A) - C(70) - H(70B)	109.5	P(6) - C(70) - H(70C)	109.5
H(70A) - C(70) - H(70C)	109.5	C(75) - C(71) - C(72)	126.3(3)
C(75) - C(71) - C(72)	107.5(3)		

C(72) - C(71) - C(76)	126.1(3)	C(75) - C(71) - Fe(2)	69.2(2)
C(72) - C(71) - Fe(2)	70.3(2)	C(76) - C(71) - Fe(2)	128.4(3)
C(73) - C(72) - C(71)	108.2(3)	C(73) - C(72) - C(77)	125.4(4)
C(71) - C(72) - C(77)	126.4(4)	C(77) - C(72) - Fe(2)	70.2(2)
C(71) - C(72) - Fe(2)	69.1(2)	C(72) - C(73) - C(78)	127.6(3)
C(72) - C(73) - C(78)	108.6(3)	C(72) - C(73) - Fe(2)	126.0(4)
C(74) - C(73) - C(78)	125.4(4)	C(72) - C(73) - Fe(2)	69.9(2)
C(74) - C(73) - Fe(2)	69.4(2)	C(78) - C(73) - Fe(2)	128.4(3)
C(75) - C(74) - C(79)	107.1(3)	C(75) - C(74) - C(79)	127.3(3)
C(73) - C(74) - Fe(2)	125.5(3)	C(75) - C(74) - Fe(2)	68.9(2)
C(74) - C(75) - Fe(2)	70.0(2)	C(73) - C(74) - Fe(2)	128.7(3)
C(71) - C(75) - Fe(2)	108.6(3)	C(74) - C(75) - Fe(2)	70.6(3)
C(71) - C(75) - Fe(2)	70.0(2)	C(80) - C(75) - Fe(2)	136.2(3)
C(71) - C(76) - H(76A)	109.5	C(71) - C(76) - H(76B)	109.5
H(76A) - C(76) - H(76B)	109.5	H(76B) - C(76) - H(76C)	109.5
C(72) - C(77) - H(77A)	109.5	C(72) - C(77) - H(77B)	109.5
H(77A) - C(77) - H(77B)	114.1(1)	C(72) - C(77) - H(77C)	109.5
C(73) - C(77) - H(77C)	109.5	H(77B) - C(77) - H(77C)	109.5
C(73) - C(78) - H(78B)	109.5	C(73) - C(78) - H(78B)	109.5
H(78A) - C(78) - H(78B)	109.5	C(73) - C(78) - H(78C)	109.5
H(78A) - C(78) - H(78C)	109.5	H(78B) - C(78) - H(78C)	109.5
C(74) - C(79) - H(79A)	109.5	C(74) - C(79) - H(79B)	109.5
H(79A) - C(79) - H(79B)	109.5	H(79B) - C(79) - H(79C)	109.5
C(75) - C(80) - H(80A)	109.5	C(75) - C(80) - H(80B)	109.5
H(80A) - C(80) - H(80B)	109.5	H(80B) - C(80) - H(80C)	109.5
F(6) - B(2) - F(8)	110.4(4)	F(6) - B(2) - F(7)	111.8(4)
F(8) - B(2) - F(7)	110.4(4)	F(6) - B(2) - F(5)	108.9(4)
C(1) - C(81) - C(12)	108.2(4)	F(7) - B(2) - F(5)	107.0(4)
C(1) - C(81) - H(81A)	114.6(3)	C(1) - C(81) - H(81A)	108.6
C(1) - C(81) - H(81B)	108.6	C(1) - C(81) - H(81B)	108.6
C(1) - C(81) - H(81B)	108.6	H(81A) - C(81) - H(81B)	107.6



Compound
Molecular formula
Molecular weight
Crystal habit
Crystal dimensions(mm)
Crystal system
Space group

ae565
 $C_{39}H_{44}AgFeNO_3P_3$
1029.24
Red Plate
 $0.22 \times 0.18 \times 0.06$
monoclinic
Cc

a(Å)
b(Å)
c(Å)
 $\alpha(^{\circ})$
 $\beta(^{\circ})$
 $\gamma(^{\circ})$
V(Å³)
Z
d(g·cm⁻³)
F(000)
 μ (cm⁻¹)
Absorption corrections
Diffractionmeter
X-ray source
 λ (Å)
Monochromator
T (K)
Scan mode
phi and omega scans
Maximum θ
HKL ranges
Reflections measured
Unique data
Rint
Reflections used
Criterion
Refinement type
Hydrogen atoms
Parameters refined
Reflections / parameter
wR2
R1
Flack's parameter
Weights a, b
GoF
difference peak / hole (e Å⁻³)

0.22x0.18x0.06
monoclinic
Cc
28.759(1)
12.656(1)
24.058(1)
90.00
95.093(1)
90.00
8721.9(8)
8
1.568
4182
1.074
multi-scan ; 0.7980 min, 0.9384 max
KappaCCD
MoK α
0.71069
graphite
150.0(1)
phi and omega scans
26.03
36012
12685
0.0465
11756
I > 2 σ (I)
Fsqd
constr
1075
10
0.0827
0.0426
0.49(2)
0.0003 ; 51.207
1.031
0.385(0.063) / -0.365(0.063)

Table 3 . Bond lengths (Å) and angles (deg) for ae565

Ag (1)-P (3)	2.380 (2)	Ag (1)-P (2)	2.405 (2)
Fe (1)-O (1W)	2.519 (6)	Fe (1)-C (31)	2.053 (7)
Fe (1)-C (30)	2.054 (8)	Fe (1)-C (3)	2.055 (7)
Fe (1)-C (2)	2.057 (7)	Fe (1)-C (34)	2.07 (1)
Fe (1)-C (32)	2.073 (7)	Fe (1)-C (33)	2.074 (7)
Fe (1)-C (1)	2.076 (6)	Fe (1)-C (4)	2.084 (6)
Fe (1)-P (1)	2.289 (2)	P (1)-C (1)	1.760 (6)
P (1)-C (4)	1.794 (7)	P (2)-C (6)	1.765 (8)
P (2)-C (9)	1.792 (7)	P (2)-C (26)	1.850 (8)
P (3)-C (20)	1.802 (7)	P (3)-C (17)	1.804 (8)
P (3)-C (18)	1.806 (8)	O (1)-C (15)	1.21 (1)
O (2)-C (10)	1.231 (8)	O (3)-C (16)	1.21 (1)
O (4)-C (21)	1.201 (8)	O (1W)-H (1WA)	0.9500
O (1W)-H (1WB)	0.9900	N (1)-C (11)	1.34 (1)
N (1)-C (15)	1.34 (1)	C (1)-C (2)	1.42 (1)
C (1)-C (21)	1.51 (1)	C (2)-C (3)	1.41 (1)
C (2)-C (22)	1.51 (1)	C (3)-C (4)	1.43 (1)
C (3)-C (23)	1.51 (1)	C (4)-C (5)	1.50 (1)
C (5)-C (6)	1.50 (1)	C (6)-C (7)	1.37 (1)
C (7)-C (8)	1.45 (1)	C (7)-C (24)	1.52 (1)
C (8)-C (9)	1.36 (1)	C (8)-C (25)	1.50 (1)
C (9)-C (10)	1.46 (1)	C (10)-C (11)	1.52 (1)
C (11)-C (12)	1.38 (1)	C (12)-C (13)	1.36 (1)
C (13)-C (14)	1.38 (1)	C (13)-C (15)	1.38 (1)
C (14)-H (14)	0.9500	C (15)-C (16)	1.51 (1)
C (16)-C (17)	1.47 (1)	C (17)-C (18)	1.35 (1)
C (18)-C (19)	1.49 (1)	C (18)-C (27)	1.49 (1)
C (19)-C (20)	1.36 (1)	C (19)-C (28)	1.51 (1)
C (20)-C (21)	1.50 (1)	C (22)-H (22A)	0.9800
C (22)-H (22B)	0.9800	C (22)-H (22C)	0.9800
C (23)-H (23A)	0.9800	C (23)-H (23B)	0.9800
C (23)-H (23C)	0.9800	C (24)-H (24A)	0.9800
C (24)-H (24B)	0.9800	C (24)-H (24C)	0.9800
C (25)-H (25A)	0.9800	C (25)-H (25B)	0.9800
C (25)-H (25C)	0.9800	C (26)-H (26A)	0.9800
C (26)-H (26B)	0.9800	C (26)-H (26C)	0.9800
C (27)-H (27A)	0.9800	C (27)-H (27B)	0.9800
C (27)-H (27C)	0.9800	C (28)-H (28A)	0.9800
C (28)-H (28B)	0.9800	C (29)-H (29A)	0.9800
C (29)-H (29B)	0.9800	C (29)-H (29C)	0.9800
C (30)-C (31)	1.43 (1)	C (30)-C (35)	1.49 (1)
C (31)-C (32)	1.42 (1)	C (31)-C (36)	1.50 (1)
C (32)-C (33)	1.43 (1)	C (32)-C (37)	1.48 (1)
C (33)-C (34)	1.43 (1)	C (33)-C (38)	1.51 (1)
C (34)-C (39)	1.51 (1)	C (35)-H (35A)	0.9822
C (35)-H (35B)	0.9821	C (35)-H (35C)	0.9822
C (36)-H (36A)	0.9800	C (36)-H (36B)	0.9800
C (36)-H (36C)	0.9800	C (37)-H (37A)	0.9800
C (37)-H (37B)	0.9800	C (37)-H (37C)	0.9800
C (38)-H (38A)	0.9800	C (38)-H (38B)	0.9800
C (38)-H (38C)	0.9800	C (39)-H (39A)	0.9800
Ag (2)-P (5)	2.354 (2)	Ag (2)-P (6)	2.368 (2)
Ag (2)-P (4)	2.996 (2)	Fe (2)-C (69)	2.049 (7)
Fe (2)-C (70)	2.052 (7)	Fe (2)-C (73)	2.052 (8)
Fe (2)-C (72)	2.064 (7)	Fe (2)-C (42)	2.070 (7)
Fe (2)-C (41)	2.072 (6)	Fe (2)-C (71)	2.072 (6)
Fe (2)-C (40)	2.076 (6)	Fe (2)-C (43)	2.100 (6)
Fe (2)-P (4)	2.285 (2)	P (4)-C (40)	1.779 (6)
P (4)-C (43)	1.787 (7)	P (5)-C (45)	1.818 (8)
P (5)-C (48)	1.820 (8)	P (5)-C (65)	1.831 (8)
P (6)-C (56)	1.794 (7)	P (6)-C (59)	1.805 (7)
P (6)-C (68)	1.81 (1)	O (5)-C (44)	1.21 (1)
P (7)-C (60)	1.815 (8)	O (6)-C (55)	1.22 (1)
O (8)-C (60)	1.220 (8)	O (2W)-H (2WA)	0.9500
O (2W)-H (2WB)	0.9900	N (2)-C (54)	1.35 (1)
N (2)-C (50)	1.35 (1)	C (40)-C (41)	1.42 (1)
C (40)-C (60)	1.49 (1)	C (41)-C (42)	1.43 (1)
C (41)-C (61)	1.51 (1)	C (42)-C (43)	1.45 (1)
C (42)-C (62)	1.50 (1)	C (43)-C (44)	1.47 (1)
C (44)-C (45)	1.52 (1)	C (45)-C (46)	1.35 (1)
C (46)-C (63)	1.47 (1)	C (46)-C (47)	1.52 (1)
C (47)-C (48)	1.32 (1)	C (47)-C (64)	1.52 (1)
C (48)-C (49)	1.48 (1)	C (49)-C (50)	1.50 (1)
C (50)-C (51)	1.39 (1)	C (51)-C (52)	1.37 (1)
C (51)-H (51)	0.9500	C (52)-C (53)	1.36 (1)
C (53)-H (52)	0.9500	C (53)-C (54)	1.40 (1)
C (55)-H (52)	0.9500	C (55)-C (56)	1.35 (1)
C (55)-C (57)	1.48 (1)	C (56)-C (57)	1.35 (1)
C (57)-C (58)	1.48 (1)	C (57)-C (66)	1.50 (1)
C (58)-C (59)	1.34 (1)	C (58)-C (67)	1.49 (1)
C (59)-C (60)	1.49 (1)	C (61)-H (61A)	0.9800
C (61)-H (61B)	0.9800	C (61)-H (61C)	0.9800

C(62) -H(62A)	0.9800	C(62) -H(62B)	0.9800
C(62) -H(62C)	0.9800	C(63) -H(63A)	0.9800
C(63) -H(63B)	0.9800	C(63) -H(63C)	0.9800
C(64) -H(64A)	0.9800	C(64) -H(64B)	0.9800
C(64) -H(64C)	0.9800	C(65) -H(65A)	0.9800
C(65) -H(65B)	0.9800	C(65) -H(65C)	0.9800
C(66) -H(66A)	0.9800	C(66) -H(66B)	0.9800
C(66) -H(66C)	0.9800	C(67) -H(67A)	0.9800
C(67) -H(67B)	0.9800	C(67) -H(67C)	0.9800
C(68) -H(68A)	0.9800	C(68) -H(68B)	0.9800
C(69) -H(69A)	0.9800	C(69) -H(69B)	1.37(11)
C(70) -H(70A)	1.42(11)	C(70) -H(70B)	1.53(11)
C(71) -H(71A)	1.41(11)	C(71) -H(71B)	1.51(11)
C(72) -H(72A)	1.40(11)	C(72) -H(72B)	1.51(11)
C(73) -H(73A)	1.53(11)	C(74) -H(74A)	0.9800
C(74) -H(74B)	0.9800	C(75) -H(75A)	0.9800
C(75) -H(75B)	0.9800	C(76) -H(76A)	0.9800
C(76) -H(76B)	0.9800	C(77) -H(77A)	0.9800
C(77) -H(77B)	0.9800	C(78) -H(78A)	0.9800
C(78) -H(78B)	0.9800	C(78) -H(78C)	0.9800
F(1) -B(1)	1.38(11)	F(2) -B(1)	1.36(11)
F(3) -B(1)	1.35(11)	F(4) -B(1)	1.36(11)
F(7) -B(2)	1.37(11)	F(8) -B(2)	1.38(11)
Cl(1) -C(79)	1.75(11)	Cl(2) -C(79)	1.77(11)
C(79) -H(79A)	0.9900	C(79) -H(79B)	0.9900
Cl(3) -C(80)	1.74(11)	Cl(4) -C(80)	1.75(11)
C(80) -H(80A)	0.9900	C(80) -H(80B)	0.9900

P(3) -Ag(1) -O(1W)	145.13(7)	P(3) -Ag(1) -O(1W)	114.0(2)
P(2) -Ag(1) -O(1W)	93.9(2)	C(31) -Fe(1) -C(30)	40.8(4)
C(31) -Fe(1) -C(3)	127.7(4)	C(30) -Fe(1) -C(3)	166.9(5)
C(31) -Fe(1) -C(2)	105.8(3)	C(30) -Fe(1) -C(2)	129.6(4)
C(3) -Fe(1) -C(2)	40.3(3)	C(31) -Fe(1) -C(34)	67.3(4)
C(30) -Fe(1) -C(34)	49.3(4)	C(3) -Fe(1) -C(34)	151.2(4)
C(31) -Fe(1) -C(32)	68.9(4)	C(3) -Fe(1) -C(32)	107.0(3)
C(2) -Fe(1) -C(32)	113.8(3)	C(34) -Fe(1) -C(32)	67.3(3)
C(31) -Fe(1) -C(33)	67.9(3)	C(2) -Fe(1) -C(33)	147.0(3)
C(34) -Fe(1) -C(33)	116.8(3)	C(32) -Fe(1) -C(33)	69.6(5)
C(34) -Fe(1) -C(3)	40.4(3)	C(32) -Fe(1) -C(3)	127.1(1)
C(31) -Fe(1) -C(1)	112.6(3)	C(30) -Fe(1) -C(1)	107.6(3)
C(2) -Fe(1) -C(1)	69.0(3)	C(2) -Fe(1) -C(1)	40.3(3)
C(34) -Fe(1) -C(1)	132.6(3)	C(32) -Fe(1) -C(1)	144.5(3)
C(33) -Fe(1) -C(1)	172.7(3)	C(31) -Fe(1) -C(4)	165.7(4)
C(30) -Fe(1) -C(4)	152.1(5)	C(3) -Fe(1) -C(4)	40.3(3)
C(2) -Fe(1) -C(4)	69.3(2)	C(34) -Fe(1) -C(4)	109.5(4)
C(32) -Fe(1) -C(4)	128.1(3)	C(31) -Fe(1) -C(4)	145.2(3)
C(31) -Fe(1) -C(4)	72.6(2)	C(2) -Fe(1) -C(4)	106.6(3)
C(2) -Fe(1) -C(1)	76.3(2)	C(34) -Fe(1) -C(1)	104.7(3)
C(34) -Fe(1) -P(1)	168.3(2)	C(33) -Fe(1) -P(1)	128.1(2)
C(11) -Fe(1) -P(1)	47.2(2)	C(4) -Fe(1) -P(1)	48.2(2)
C(1) -P(1) -C(4)	88.0(3)	C(1) -P(1) -Fe(1)	60.0(2)
C(4) -P(1) -Fe(1)	59.9(2)	C(6) -P(2) -C(9)	92.1(4)
C(6) -P(2) -C(26)	105.9(4)	C(9) -P(2) -C(26)	104.8(4)
C(16) -P(2) -Ag(1)	117.8(2)	C(2) -Ag(1) -C(1)	113.3(2)
C(26) -P(2) -Ag(1)	119.0(4)	C(20) -P(3) -C(17)	91.1(3)
C(20) -P(3) -C(29)	104.2(4)	C(17) -P(3) -C(29)	105.2(4)
C(20) -P(3) -Ag(1)	121.2(2)	C(17) -P(3) -Ag(1)	114.3(2)
C(29) -P(3) -Ag(1)	117.0(3)	Ag(1) -O(1W) -H(1WA)	120.7
Ag(1) -O(1W) -H(1WB)	120.2	H(1WA) -O(1W) -H(1WB)	118.8
C(11) -H(1P) -C(15)	115.2(6)	C(2) -C(1) -C(21)	124.5(6)
C(11) -H(1P) -C(16)	69.5(5)	C(21) -C(1) -C(16)	109.5
C(2) -C(1) -Fe(1)	72.8(2)	C(21) -C(1) -Fe(1)	131.5(4)
P(1) -C(1) -Fe(1)	72.8(2)	C(1) -C(2) -C(11)	111.4(6)
C(3) -C(2) -C(22)	123.1(6)	C(1) -C(2) -C(22)	125.1(6)
C(3) -C(2) -Fe(1)	69.9(4)	C(1) -C(2) -Fe(1)	70.5(4)
C(22) -C(2) -Fe(1)	132.3(5)	C(2) -C(3) -C(4)	112.7(6)
C(2) -C(3) -C(23)	122.9(6)	C(4) -C(3) -C(23)	124.2(6)
C(2) -C(3) -Fe(1)	70.1(4)	C(4) -C(3) -Fe(1)	70.9(4)
C(23) -C(3) -Fe(1)	130.1(5)	C(3) -C(4) -C(5)	128.0(6)
C(3) -C(4) -P(1)	113.3(5)	C(5) -C(4) -P(1)	138.1(5)
C(3) -C(4) -Fe(1)	68.7(3)	C(5) -C(4) -Fe(1)	135.0(5)
P(1) -C(5) -C(6)	71.9(2)	O(1) -C(5) -C(6)	123.5(6)
O(1) -C(5) -C(4)	123.9(7)	C(6) -C(5) -C(4)	112.4(6)
C(6) -C(5) -P(1)	126.9(5)	C(7) -C(6) -C(1)	109.3(6)
C(5) -C(6) -P(1)	127.1(6)	C(7) -C(6) -C(7)	67.4(3)
C(6) -C(7) -C(24)	124.5(8)	C(8) -C(7) -C(24)	126.9(8)
C(19) -C(8) -C(25)	114.1(7)	C(19) -C(8) -C(25)	125.5(7)
C(7) -C(8) -C(10)	120.2(7)	C(8) -C(9) -C(10)	125.9(7)
C(8) -C(9) -P(2)	109.7(5)	C(10) -C(9) -P(2)	124.3(6)
O(2) -C(10) -C(9)	122.1(7)	O(2) -C(10) -C(11)	117.1(7)

C(9) -C(10) -C(11)	120.8(6)	N(1) -C(11) -C(12)	123.3(8)
N(1) -C(11) -C(10)	119.2(6)	C(12) -C(11) -C(10)	117.4(7)
C(13) -C(12) -C(11)	118.6(8)	C(13) -C(12) -H(12)	120.7
C(12) -C(13) -C(14)	120.7	C(12) -C(13) -H(13)	119.9(7)
C(12) -C(13) -H(12)	120.1	C(14) -C(13) -H(13)	120.1
C(15) -C(14) -C(13)	117.7(8)	C(15) -C(14) -H(14)	121.2
C(13) -C(14) -H(14)	121.2	N(1) -C(15) -C(14)	123.4(7)
N(1) -C(15) -C(16)	119.1(6)	C(14) -C(15) -C(16)	117.4(7)
O(3) -C(16) -C(17)	121.4(7)	O(3) -C(16) -C(15)	118.7(6)
C(17) -C(16) -C(15)	119.9(6)	C(18) -C(17) -C(16)	126.2(7)
C(18) -C(17) -P(3)	111.1(5)	C(16) -C(17) -P(3)	122.7(6)
C(17) -C(18) -C(28)	123.1(6)	C(17) -C(18) -C(27)	126.0(6)
C(20) -C(19) -C(28)	125.8(6)	C(18) -C(19) -C(28)	119.8(6)
C(19) -C(20) -P(3)	127.2(6)	C(19) -C(20) -P(3)	110.6(5)
C(21) -C(20) -P(3)	121.9(5)	O(4) -C(21) -C(20)	122.7(6)
O(4) -C(21) -C(1)	125.0(6)	C(20) -C(21) -C(1)	112.3(5)
C(2) -C(22) -H(22A)	109.5	C(2) -C(22) -H(22B)	109.5
H(22A) -C(22) -H(22C)	109.5	H(22B) -C(22) -H(22C)	109.5
C(3) -C(23) -H(23A)	109.5	C(3) -C(23) -H(23B)	109.5
H(23A) -C(23) -H(23B)	109.5	C(3) -C(23) -H(23C)	109.5
C(7) -C(24) -H(24A)	109.5	H(23B) -C(23) -H(23C)	109.5
H(24A) -C(24) -H(24B)	109.5	C(7) -C(24) -H(24B)	109.5
H(24B) -C(24) -H(24C)	109.5	H(24A) -C(24) -H(24C)	109.5
H(25A) -C(25) -H(25B)	109.5	C(8) -C(25) -H(25C)	109.5
H(25B) -C(25) -H(25C)	109.5	C(8) -C(25) -H(25D)	109.5
P(2) -C(26) -H(26A)	109.5	P(2) -C(26) -H(26B)	109.5
H(26A) -C(26) -H(26B)	109.5	H(26B) -C(26) -H(26C)	109.5
C(18) -C(27) -H(27A)	109.5	C(18) -C(27) -H(27B)	109.5
H(27A) -C(27) -H(27C)	109.5	H(27B) -C(27) -H(27C)	109.5
C(19) -C(28) -H(28A)	109.5	C(19) -C(28) -H(28B)	109.5
H(28A) -C(28) -H(28B)	109.5	C(19) -C(28) -H(28C)	109.5
P(3) -C(29) -H(29A)	109.5	P(3) -C(29) -H(29B)	109.5
H(29A) -C(29) -H(29B)	109.5	H(29B) -C(29) -H(29C)	109.5
C(34) -C(30) -C(31)	107.9(7)	C(34) -C(30) -C(35)	135(2)
C(31) -C(30) -C(35)	127(1)	C(34) -C(30) -Fe(1)	70.8(5)
C(31) -C(30) -Fe(1)	69.6(5)	C(35) -C(30) -Fe(1)	127.2(6)
C(32) -C(31) -C(30)	127(1)	C(32) -C(31) -C(36)	125(1)
C(30) -C(31) -C(36)	69.6(4)	C(36) -C(31) -Fe(1)	70.5(4)
C(31) -C(32) -C(33)	108.0(8)	C(31) -C(32) -C(37)	126.7(6)
C(33) -C(32) -C(37)	124.8(8)	C(37) -C(32) -Fe(1)	69.0(4)
C(32) -C(33) -C(38)	127.0(8)	C(37) -C(32) -Fe(1)	129.3(6)
C(34) -C(33) -C(38)	69.6(4)	C(38) -C(33) -Fe(1)	128.1(5)
C(38) -C(33) -Fe(1)	125(1)	C(30) -C(34) -Fe(1)	66.7(5)
C(33) -C(34) -C(39)	70.0(5)	C(39) -C(34) -Fe(1)	127.7(6)
C(30) -C(35) -H(35A)	109.7	C(30) -C(35) -H(35B)	109.5
H(35A) -C(35) -H(35B)	109.3	H(35B) -C(35) -H(35C)	109.2
C(31) -C(36) -H(36A)	109.5	C(31) -C(36) -H(36B)	109.5
H(36A) -C(36) -H(36B)	109.5	H(36B) -C(36) -H(36C)	109.5
C(32) -C(37) -H(37A)	105.2(4)	C(32) -C(37) -H(37B)	109.5
H(37A) -C(37) -H(37B)	109.5	C(32) -C(37) -H(37C)	109.5
C(33) -C(38) -H(38A)	109.5	C(33) -C(38) -H(38B)	109.5
H(38A) -C(38) -H(38B)	109.5	H(38B) -C(38) -H(38C)	109.5
C(34) -C(39) -H(39A)	109.5	C(34) -C(39) -H(39B)	109.5
H(39A) -C(39) -H(39B)	109.5	C(34) -C(39) -H(39C)	109.5
H(39B) -C(39) -H(39C)	109.5	P(5) -Ag(2) -P(4)	81.54(6)
P(6) -Ag(2) -P(4)	93.15(6)	C(69) -Fe(2) -C(70)	40.6(3)
C(69) -Fe(2) -C(73)	39.1(3)	C(70) -Fe(2) -C(73)	67.0(3)
C(69) -Fe(2) -C(72)	66.7(3)	C(70) -Fe(2) -C(72)	67.2(3)
C(73) -Fe(2) -C(42)	168.9(3)	C(69) -Fe(2) -C(42)	148.5(3)
C(70) -Fe(2) -C(42)	128.9(3)	C(73) -Fe(2) -C(41)	171.0(3)
C(72) -Fe(2) -C(41)	105.9(3)	C(73) -Fe(2) -C(41)	131.9(3)
C(72) -Fe(2) -C(41)	144.0(3)	C(42) -Fe(2) -C(41)	40.3(3)
C(73) -Fe(2) -C(71)	67.4(3)	C(70) -Fe(2) -C(71)	30.2(3)
C(41) -Fe(2) -C(71)	106.4(3)	C(41) -Fe(2) -C(71)	111.6(3)
C(69) -Fe(2) -C(40)	135.6(3)	C(72) -Fe(2) -C(40)	175.2(3)
C(73) -Fe(2) -C(40)	69.7(3)	C(72) -Fe(2) -C(40)	40.1(3)
C(42) -Fe(2) -C(40)	140.6(3)	C(41) -Fe(2) -C(43)	150.3(3)

C(70) - Fe(2) - C(43)	168.1(3)	C(73) - Fe(2) - C(43)	118.9(3)
C(72) - Fe(2) - C(43)	110.0(3)	C(42) - Fe(2) - C(43)	40.6(3)
C(41) - Fe(2) - C(43)	69.1(3)	C(71) - Fe(2) - C(43)	130.3(3)
C(40) - Fe(2) - C(43)	73.2(2)	C(69) - Fe(2) - P(4)	110.5(2)
C(70) - Fe(2) - P(4)	142.9(2)	C(73) - Fe(2) - P(4)	105.9(2)
C(72) - Fe(2) - P(4)	131.5(2)	C(42) - Fe(2) - P(4)	76.9(2)
C(41) - Fe(2) - P(4)	76.2(2)	C(71) - Fe(2) - P(4)	171.4(2)
C(40) - Fe(2) - P(4)	47.8(2)	C(43) - Fe(2) - P(4)	47.9(2)
C(40) - P(4) - Fe(2)	88.6(3)	C(40) - P(4) - Ag(2)	59.9(2)
C(43) - P(4) - Fe(2)	86.5(2)	Fe(2) - P(4) - Ag(2)	88.5(2)
C(45) - P(5) - C(65)	105.8(4)	C(45) - P(5) - C(65)	119.5(4)
C(48) - P(5) - Ag(2)	114.2(2)	C(65) - P(5) - Ag(2)	120.8(4)
C(56) - P(6) - C(68)	91.2(3)	C(56) - P(6) - Ag(2)	106.2(4)
C(59) - P(6) - C(68)	105.1(4)	C(68) - P(6) - Ag(2)	116.5(2)
C(59) - P(6) - Ag(2)	117.4(2)	C(54) - N(2) - C(50)	116.9(3)
H(2MA) - O(2W) - H(2WB)	118.8	C(41) - C(40) - P(4)	117.1(6)
C(41) - C(40) - P(4)	120.5(6)	C(41) - C(40) - Fe(2)	114.2(4)
C(60) - C(40) - P(4)	125.0(5)	P(4) - C(40) - Fe(2)	69.8(3)
C(60) - C(40) - Fe(2)	132.1(5)	C(40) - C(41) - C(61)	72.3(2)
C(42) - C(41) - C(61)	112.6(5)	C(40) - C(41) - Fe(2)	123.4(6)
C(42) - C(41) - Fe(2)	123.9(6)	C(61) - C(41) - Fe(2)	70.1(4)
C(41) - C(42) - C(43)	110.9(6)	C(41) - C(42) - C(62)	131.8(4)
C(43) - C(42) - C(62)	112.5(6)	C(42) - C(43) - Fe(2)	122.9(6)
C(43) - C(42) - Fe(2)	70.6(4)	C(42) - C(43) - P(4)	130.9(4)
C(42) - C(43) - P(4)	125.3(6)	C(42) - C(43) - Fe(2)	113.8(5)
C(44) - C(43) - P(4)	120.2(5)	P(4) - C(43) - Fe(2)	68.6(3)
C(44) - C(43) - Fe(2)	136.7(5)	O(5) - C(44) - C(45)	71.5(2)
C(43) - C(44) - C(45)	126.8(7)	C(46) - C(45) - C(44)	122.0(6)
C(46) - C(45) - P(5)	111.2(6)	C(44) - C(45) - P(5)	126.0(7)
C(45) - C(46) - C(63)	124.6(7)	C(45) - C(46) - C(47)	121.1(6)
C(63) - C(46) - C(47)	123.0(8)	C(46) - C(47) - C(46)	112.4(7)
C(48) - C(47) - C(64)	127.2(7)	C(46) - C(47) - C(64)	114.8(7)
C(47) - C(48) - C(49)	126.2(8)	O(6) - C(49) - P(5)	111.0(6)
O(6) - C(49) - C(48)	122.8(8)	O(6) - C(49) - C(48)	120.5(8)
N(6) - C(49) - C(50)	117.8(7)	N(48) - C(49) - C(50)	121.7(6)
N(5) - C(50) - C(51)	118.0(7)	C(52) - C(51) - C(50)	120.5(6)
C(52) - C(51) - H(51)	119.9	C(50) - C(51) - H(51)	119.9
C(53) - C(52) - C(51)	118.2(7)	C(53) - C(52) - H(52)	120.9
C(53) - C(52) - H(52)	120.9	C(52) - C(53) - H(53)	119.3(8)
C(52) - C(53) - H(53)	120.0	N(2) - C(54) - C(55)	120.0
N(2) - C(54) - C(55)	122.3(7)	O(7) - C(55) - C(56)	119.8(6)
O(7) - C(55) - C(54)	117.9(7)	C(56) - C(55) - C(54)	121.1(7)
C(57) - C(56) - C(55)	126.6(7)	C(57) - C(56) - P(6)	119.6(6)
C(55) - C(56) - P(6)	123.3(5)	C(56) - C(57) - C(58)	110.0(5)
C(56) - C(57) - C(66)	124.7(6)	C(58) - C(57) - C(66)	134.6(6)
C(59) - C(58) - C(57)	113.3(6)	C(59) - C(58) - C(67)	120.7(6)
C(57) - C(58) - C(67)	121.3(6)	C(58) - C(59) - C(60)	125.4(6)
O(8) - C(60) - C(59)	120.1(6)	O(8) - C(60) - C(40)	127.8(7)
C(41) - C(61) - H(61A)	113.7(5)	C(41) - C(61) - C(40)	124.9(2)
H(61A) - C(61) - H(61B)	109.5	H(61A) - C(61) - H(61B)	109.5
C(41) - C(61) - H(61C)	109.5	H(61A) - C(61) - H(61C)	109.5
H(61B) - C(61) - H(61C)	109.5	C(42) - C(62) - H(62A)	109.5
C(42) - C(62) - H(62B)	109.5	H(62A) - C(62) - H(62B)	109.5
C(42) - C(62) - H(62C)	109.5	C(46) - C(63) - H(63A)	109.5
H(62B) - C(62) - H(62C)	109.5	H(63A) - C(63) - H(63B)	109.5
C(46) - C(63) - H(63B)	109.5	H(63A) - C(63) - H(63C)	109.5
C(46) - C(63) - H(63C)	109.5	C(47) - C(64) - H(64A)	109.5
H(63B) - C(63) - H(63C)	109.5	H(64A) - C(64) - H(64B)	109.5
C(47) - C(64) - H(64B)	109.5	H(64A) - C(64) - H(64C)	109.5
C(47B) - C(64) - H(64C)	109.5	P(6) - C(65) - H(65A)	109.5
H(64B) - C(64) - H(64C)	109.5	H(65A) - C(65) - H(65B)	109.5
P(5) - C(65) - H(65C)	109.5	H(65A) - C(65) - H(65C)	109.5
H(65B) - C(65) - H(65C)	109.5	C(57) - C(66) - H(66A)	109.5
C(57) - C(66) - H(66B)	109.5	H(66A) - C(66) - H(66B)	109.5
C(57) - C(66) - H(66C)	109.5	H(66A) - C(66) - H(66C)	109.5
H(66B) - C(66) - H(66C)	109.5	C(58) - C(67) - H(67A)	109.5
C(58) - C(67) - H(67B)	109.5	H(67A) - C(67) - H(67B)	109.5
C(58) - C(67) - H(67C)	109.5	H(67A) - C(67) - H(67C)	109.5
H(67B) - C(67) - H(67C)	109.5	P(6) - C(68) - H(68A)	109.5
P(6) - C(68) - H(68B)	109.5	H(68A) - C(68) - H(68B)	109.5
H(68B) - C(68) - H(68C)	109.5	C(73) - C(69) - C(70)	108.3(7)
C(73) - C(69) - C(71)	124.5(7)	C(70) - C(69) - C(71)	107.2(7)
C(71) - C(69) - C(72)	126.6(7)	C(71) - C(70) - C(69)	125.8(7)
C(71) - C(70) - C(75)	126.6(7)	C(69) - C(70) - C(75)	125.8(7)
C(71) - C(70) - Fe(2)	70.7(4)	C(69) - C(70) - Fe(2)	69.6(4)
C(75) - C(70) - Fe(2)	128.4(5)	C(72) - C(71) - C(70)	107.2(7)
C(72) - C(71) - C(76)	125.5(8)	C(70) - C(71) - C(76)	127.2(7)

C(72) - C(71) - Fe(2)	69.7(4)	C(70) - C(71) - Fe(2)	69.1(4)
C(76) - C(71) - Fe(2)	129.2(6)	C(73) - C(72) - C(71)	108.0(7)
C(73) - C(72) - C(77)	126.0(8)	C(71) - C(72) - C(77)	126.1(1)
C(73) - C(72) - Fe(2)	69.6(4)	C(69) - C(72) - Fe(2)	70.4(4)
C(77) - C(72) - Fe(2)	126.2(6)	C(69) - C(72) - C(72)	109.0(7)
C(69) - C(73) - C(78)	123.6(8)	C(72) - C(73) - C(78)	127.2(7)
C(72) - C(73) - Fe(2)	70.3(4)	C(69) - C(73) - Fe(2)	70.5(5)
C(78) - C(73) - Fe(2)	129.1(5)	C(69) - C(74) - H(74A)	109.5
C(69) - C(74) - H(74B)	109.5	H(74A) - C(74) - H(74B)	109.5
C(69) - C(74) - H(74C)	109.5	H(74A) - C(74) - H(74C)	109.5
C(70) - C(75) - H(75A)	109.5	H(75A) - C(75) - H(75B)	109.5
H(75B) - C(75) - H(75C)	109.5	H(75B) - C(75) - H(75C)	109.5
C(71) - C(76) - H(76B)	109.5	H(76A) - C(76) - H(76B)	109.5
C(71) - C(76) - H(76C)	109.5	H(76A) - C(76) - H(76C)	109.5
C(72) - C(77) - H(77A)	109.5	H(77A) - C(77) - H(77B)	109.5
C(72) - C(77) - H(77C)	109.5	H(77A) - C(77) - H(77C)	109.5
C(73) - C(78) - H(78A)	109.5	H(78A) - C(78) - H(78B)	109.5
C(73) - C(78) - H(78C)	109.5	H(78A) - C(78) - H(78C)	109.5
F(3) - B(1) - F(4)	112.1(1)	F(2) - B(1) - F(4)	111(1)
F(3) - B(1) - F(1)	108(1)	F(2) - B(1) - F(1)	110.5(8)
F(5) - B(2) - F(8)	114(1)	F(7) - B(2) - F(8)	106.2(7)
F(5) - B(2) - F(6)	110.1(8)	F(7) - B(2) - F(6)	111.4(8)
F(8) - B(2) - F(6)	107.1(8)	C(1) - C(79) - C(12)	112.4(5)
C(1) - C(79) - H(79A)	109.1	C(12) - C(79) - H(79B)	109.1
H(79A) - C(79) - H(79B)	107.9	C(13) - C(80) - C(14)	114.8(6)
C(13) - C(80) - H(80A)	108.6	C(14) - C(80) - H(80A)	108.6
C(13) - C(80) - H(80B)	108.6	C(14) - C(80) - H(80B)	108.6
H(80A) - C(80) - H(80B)	107.5		

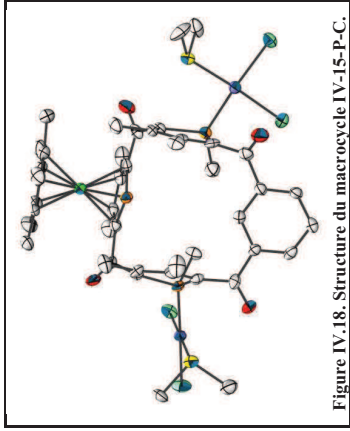


Figure IV.18. Structure du macrocycle IV-15-P-C.

Compound
Molecular formula
Molecular weight

Crystal habit

Crystal dimensions(mm)

Crystal system

Space group

10.125(1)

14.699(1)

19.410(1)

76.769(1)

88.880(1)

78.073(1)

2750.2(4)

2

1.888

1526

5.927

multi-scan ; 0.4151 min, 0.8907 max

KappaCCD

MoK α

0.71069

graphite

150.0(1)

phi and omega scans

25.03

-12 12 ; -16 17 ; -20 23

20828

9137

0.0929

7635

I > 2 σ (I)

Fsqd

constr

558

13

0.1317

0.0568

0.0371 , 38.188

1.070

1.459(0.191)/-2.334(0.191)

difference peak / hole (e \AA^{-3})

Table 3 . Bond lengths (Å) and angles (deg) for ae560

Pt (1)-P (2)	2.217 (3)	Pt (1)-S (1)	2.271 (3)
Pt (1)-Cl (2)	2.316 (3)	Pt (1)-Cl (1)	2.355 (3)
Pt (2)-P (3)	2.224 (3)	Pt (2)-S (2)	2.276 (3)
Pt (2)-Cl (4)	2.315 (3)	Pt (2)-Cl (3)	2.345 (3)
Fe (5)-C (33)	2.05 (1)	Fe (5)-C (34)	2.06 (1)
Fe (5)-C (2)	2.06 (1)	Fe (5)-C (31)	2.09 (1)
Fe (5)-C (35)	2.08 (1)	Fe (5)-C (32)	2.09 (1)
Fe (5)-C (3)	2.09 (1)	Fe (5)-C (32)	2.309 (3)
Fe (5)-C (4)	2.11 (1)	S (1)-C (42)	1.76 (1)
S (1)-C (41)	1.76 (1)	S (1)-C (43)	1.77 (1)
P (1)-C (4)	1.77 (1)	P (1)-C (3)	1.77 (1)
P (2)-C (27)	1.80 (1)	P (2)-C (9)	1.81 (1)
P (2)-C (16)	1.82 (1)	P (3)-C (21)	1.80 (1)
P (3)-C (30)	1.80 (1)	P (3)-C (18)	1.81 (1)
O (1)-C (5)	1.24 (1)	O (1)-H (1)	0.8400
O (2)-C (10)	1.20 (1)	O (3)-C (17)	1.21 (1)
O (4)-C (22)	1.20 (1)	C (1)-C (2)	1.45 (1)
C (1)-C (22)	1.52 (1)	C (2)-C (3)	1.39 (2)
C (2)-C (23)	1.51 (1)	C (3)-C (4)	1.44 (1)
C (3)-C (24)	1.51 (2)	C (4)-C (5)	1.47 (1)
C (5)-C (6)	1.48 (1)	C (6)-C (7)	1.34 (1)
C (7)-C (8)	1.48 (1)	C (7)-C (25)	1.51 (1)
C (8)-C (18)	1.51 (1)	C (8)-C (26)	1.47 (1)
C (9)-C (10)	1.37 (1)	C (11)-C (12)	1.40 (1)
C (11)-C (16)	1.41 (1)	C (12)-H (12)	0.9500
C (12)-C (13)	1.40 (1)	C (13)-C (17)	1.51 (1)
C (13)-C (14)	1.38 (1)	C (14)-H (14)	0.9500
C (15)-C (16)	1.40 (1)	C (15)-H (15)	0.9500
C (16)-H (16)	0.9500	C (17)-C (18)	1.49 (1)
C (18)-C (19)	1.35 (1)	C (19)-C (28)	1.49 (1)
C (19)-C (20)	1.49 (1)	C (20)-C (21)	1.36 (1)
C (20)-C (29)	1.53 (1)	C (21)-C (22)	1.50 (2)
C (23)-H (23A)	0.9800	C (23)-H (23B)	0.9800
C (23)-H (23C)	0.9800	C (24)-H (24A)	0.9800
C (24)-H (24B)	0.9800	C (24)-H (24C)	0.9800
C (25)-H (25A)	0.9800	C (25)-H (25B)	0.9800
C (25)-H (25C)	0.9800	C (26)-H (26A)	0.9800
C (26)-H (26B)	0.9800	C (26)-H (26C)	0.9800
C (27)-H (27A)	0.9800	C (27)-H (27B)	0.9800
C (27)-H (27C)	0.9800	C (28)-H (28A)	0.9800
C (28)-H (28B)	0.9800	C (28)-H (28C)	0.9800
C (29)-H (29A)	0.9800	C (29)-H (29B)	0.9800
C (29)-H (29C)	0.9800	C (30)-H (30A)	0.9800
C (30)-H (30B)	0.9800	C (30)-H (30C)	0.9800
C (31)-C (32)	1.42 (1)	C (31)-C (35)	1.46 (2)
C (32)-C (37)	1.51 (2)	C (32)-C (33)	1.42 (2)
C (33)-C (37)	1.48 (1)	C (33)-C (34)	1.44 (1)
C (34)-C (39)	1.51 (2)	C (34)-C (35)	1.39 (2)
C (35)-H (35A)	0.9800	C (35)-C (40)	1.50 (2)
C (36)-H (36A)	0.9800	C (36)-H (36B)	0.9800
C (36)-H (36C)	0.9800	C (37)-H (37A)	0.9800
C (37)-H (37B)	0.9800	C (37)-H (37C)	0.9800
C (38)-H (38A)	0.9800	C (38)-H (38B)	0.9800
C (38)-H (38C)	0.9800	C (39)-H (39A)	0.9800
C (39)-H (39B)	0.9800	C (39)-H (39C)	0.9800
C (40)-H (40A)	0.9800	C (40)-H (40B)	0.9800
C (40)-H (40C)	0.9800	C (41)-H (41A)	0.9800
C (41)-H (41B)	0.9800	C (41)-H (41C)	0.9800
C (42)-H (42A)	0.9800	C (42)-H (42B)	0.9800
C (42)-H (42C)	0.9800	C (43)-H (43A)	0.9800
C (43)-H (43B)	0.9800	C (43)-H (43C)	0.9800
C (44)-H (44A)	0.9800	C (44)-H (44B)	0.9800
C (44)-H (44C)	0.9800		
P (2)-Pt (1)-S (1)	91.6 (1)	P (2)-Pt (1)-Cl (2)	85.7 (1)
S (1)-Pt (1)-Cl (2)	176.4 (1)	P (2)-Pt (1)-Cl (1)	170.6 (1)
P (3)-Pt (2)-S (2)	93.4 (1)	Cl (2)-Pt (1)-Cl (1)	89.6 (1)
S (2)-Pt (2)-S (2)	90.8 (1)	P (3)-Pt (2)-Cl (4)	89.4 (1)
S (2)-Pt (2)-Cl (4)	179.6 (1)	P (3)-Pt (2)-Cl (3)	177.8 (1)
C (33)-Fe (5)-C (34)	91.4 (1)	Cl (4)-Pt (2)-Cl (3)	88.4 (1)
C (34)-Fe (5)-C (2)	41.2 (4)	C (33)-Fe (5)-C (2)	103.2 (5)
C (34)-Fe (5)-C (11)	114.8 (5)	C (33)-Fe (5)-C (1)	115.4 (4)
C (33)-Fe (5)-C (35)	149.3 (5)	C (2)-Fe (5)-C (1)	41.1 (4)
C (2)-Fe (5)-C (35)	68.1 (5)	C (34)-Fe (5)-C (35)	39.5 (5)
C (33)-Fe (5)-C (13)	149.5 (5)	Cl (1)-Fe (5)-C (35)	169.3 (5)
C (35)-Fe (5)-C (13)	67.5 (5)	C (14)-Fe (5)-C (31)	159.4 (4)
C (35)-Fe (5)-C (31)	41.1 (4)	C (33)-Fe (5)-C (3)	121.4 (5)
C (34)-Fe (5)-C (3)	104.3 (5)	C (2)-Fe (5)-C (3)	39.0 (4)
C (11)-Fe (5)-C (3)	68.6 (4)	C (35)-Fe (5)-C (3)	119.1 (5)
C (31)-Fe (5)-C (3)	157.0 (4)	C (33)-Fe (5)-C (32)	40.2 (4)
C (34)-Fe (5)-C (32)	68.0 (4)	C (2)-Fe (5)-C (32)	134.8 (4)

C(11)-Fe(5)-C(32)	107.5(4)	C(35)-Fe(5)-C(32)	68.1(4)
C(31)-Fe(5)-C(32)	159.1(4)	C(31)-C(32)-Fe(5)	126(1)
C(33)-Fe(5)-C(4)	158.6(4)	C(31)-C(32)-C(37)	126(1)
C(21)-Fe(5)-C(4)	68.6(4)	C(31)-C(32)-Fe(5)	69.9(6)
C(35)-Fe(5)-C(4)	108.4(4)	C(32)-C(33)-C(34)	130.8(8)
C(33)-Fe(5)-C(4)	152.8(3)	C(32)-C(33)-C(38)	126(1)
C(33)-Fe(5)-P(1)	76.4(3)	C(32)-C(33)-Fe(5)	71.5(6)
C(21)-Fe(5)-P(1)	125.0(4)	C(35)-C(34)-C(33)	109(1)
C(31)-Fe(5)-P(1)	75.6(3)	C(33)-C(34)-C(39)	125(1)
C(41)-Fe(5)-P(1)	46.3(3)	C(33)-C(34)-Fe(5)	69.2(6)
C(41)-S(1)-Fe(1)	98.5(4)	C(34)-C(35)-C(31)	107(1)
C(41)-S(1)-P(1)	90.7(5)	C(34)-C(35)-C(40)	127(1)
C(43)-S(2)-P(2)	74.4(1)	C(31)-C(35)-Fe(5)	69.9(6)
C(43)-S(2)-P(1)	71.6(6)	C(31)-C(35)-H(36)	109.5
C(41)-P(1)-Fe(5)	60.5(3)	H(36A)-C(36)-H(36B)	109.5
C(27)-P(2)-C(6)	109.1(5)	H(36B)-C(36)-H(37A)	109.5
C(9)-P(2)-C(6)	92.8(5)	C(32)-C(37)-H(37A)	109.5
C(21)-P(3)-C(18)	109.7(3)	H(37A)-C(37)-H(37B)	109.5
C(30)-P(3)-C(18)	105.1(5)	C(33)-C(38)-H(38A)	109.5
C(30)-P(3)-P(2)	114.5(4)	H(38A)-C(38)-H(38B)	109.5
C(5)-O(1)-H(1)	109.5	C(33)-C(38)-H(38C)	109.5
C(2)-C(1)-P(1)	114.5(8)	H(38B)-C(38)-H(39A)	109.5
C(2)-C(1)-Fe(5)	69.3(6)	C(34)-C(39)-H(39B)	109.5
P(1)-C(1)-Fe(5)	73.6(4)	H(39A)-C(39)-H(39C)	109.5
C(31)-C(1)-Fe(5)	74.1(5)	H(39B)-C(39)-H(40A)	109.5
C(31)-C(1)-P(1)	71.6(6)	H(40A)-C(40)-H(40B)	109.5
C(23)-C(2)-Fe(5)	132.8(8)	H(40B)-C(40)-H(41C)	109.5
C(2)-C(3)-C(24)	124(1)	S(1)-C(41)-H(41B)	109.5
C(2)-C(3)-C(5)	69.4(6)	S(1)-C(41)-H(41C)	109.5
C(3)-C(4)-P(1)	131.7(8)	H(41B)-C(41)-H(42B)	109.5
C(3)-C(4)-Fe(5)	114.2(8)	S(1)-C(42)-H(42B)	109.5
P(1)-C(4)-Fe(5)	69.2(6)	H(42A)-C(42)-H(42C)	109.5
O(1)-C(5)-C(6)	121.1(1)	S(2)-C(43)-H(43A)	109.5
C(7)-C(6)-C(5)	127(1)	S(2)-C(43)-H(43B)	109.5
C(5)-C(6)-P(2)	123.2(7)	H(43B)-C(43)-H(43C)	109.5
C(6)-C(7)-C(25)	123(1)	S(2)-C(44)-H(44B)	109.5
C(16)-C(7)-C(26)	124(1)	S(2)-C(44)-H(44C)	109.5
C(16)-C(7)-P(2)	108.3(8)	H(44A)-C(44)-H(44B)	109.5
O(2)-C(9)-P(2)	121(1)	H(44B)-C(44)-H(44C)	109.5
O(2)-C(10)-C(9)	120(1)		
C(11)-C(10)-C(9)	118(1)		
C(16)-C(11)-C(10)	118(1)		
C(11)-C(12)-C(13)	119(1)		
C(13)-C(12)-H(12)	120.3		
C(14)-C(13)-C(17)	124(1)		
C(15)-C(14)-C(13)	122(1)		
C(13)-C(14)-H(14)	119.0		
C(14)-C(15)-H(15)	121.1		
C(11)-C(16)-C(15)	122(1)		
C(15)-C(16)-H(16)	118.9		
C(3)-C(17)-C(13)	122(1)		
C(17)-C(18)-H(18)	119.6(7)		
C(18)-C(19)-C(20)	113(1)		
C(21)-C(20)-C(19)	115(1)		
C(19)-C(20)-C(29)	120(1)		
C(20)-C(21)-P(3)	108.9(8)		
O(4)-C(22)-C(21)	123(1)		
C(21)-C(22)-C(1)	111(1)		
C(2)-C(23)-H(23B)	109.5		
C(2)-C(23)-H(23C)	109.5		
H(23B)-C(23)-H(23C)	109.5		
C(3)-C(24)-H(24B)	109.5		
C(3)-C(24)-H(24C)	109.5		
H(24B)-C(24)-H(24C)	109.5		
C(7)-C(25)-H(25C)	109.5		
H(25B)-C(25)-H(25C)	109.5		
C(8)-C(26)-H(26B)	109.5		
H(26B)-C(26)-H(26C)	109.5		
P(2)-C(27)-H(27B)	109.5		
P(2)-C(27)-H(27C)	109.5		
H(27B)-C(27)-H(27C)	109.5		
C(19)-C(28)-H(28B)	109.5		
H(28B)-C(28)-H(28C)	109.5		
C(20)-C(29)-H(29B)	109.5		
H(29B)-C(29)-H(29C)	109.5		
H(30B)-C(30)-H(30C)	109.5		
P(3)-C(30)-H(30C)	109.5		
H(30B)-C(30)-H(30C)	109.5		
C(32)-C(31)-C(36)	125(1)		
C(32)-C(31)-Fe(5)	70.3(6)		

C(36)-C(31)-Fe(5)	131.4(8)	C(31)-C(32)-C(33)	108(1)
C(31)-C(32)-C(37)	126(1)	C(33)-C(32)-C(37)	126(1)
C(31)-C(32)-Fe(5)	69.9(6)	C(33)-C(32)-Fe(5)	68.3(6)
C(37)-C(33)-Fe(5)	130.8(8)	C(32)-C(33)-C(34)	108(1)
C(32)-C(33)-C(38)	126(1)	C(34)-C(33)-C(38)	125(1)
C(32)-C(33)-Fe(5)	71.5(6)	C(34)-C(33)-Fe(5)	69.6(6)
C(35)-C(34)-C(33)	131(1)	C(35)-C(34)-C(39)	109(1)
C(33)-C(34)-C(39)	126(1)	C(33)-C(34)-C(35)	125(1)
C(33)-C(34)-Fe(5)	71.0(7)	C(34)-C(35)-C(31)	107(1)
C(34)-C(35)-C(40)	130.0(8)	C(34)-C(35)-C(40)	127(1)
C(31)-C(35)-Fe(5)	69.5(7)	C(31)-C(35)-H(36)	109.5
C(31)-C(36)-H(36B)	109.5	H(36A)-C(36)-H(36B)	109.5
C(31)-C(36)-H(37A)	109.5	H(36B)-C(36)-H(37A)	109.5
C(32)-C(37)-H(37B)	109.5	H(37A)-C(37)-H(37C)	109.5
H(37B)-C(37)-H(37C)	109.5	C(33)-C(38)-H(38A)	109.5
C(33)-C(38)-H(38B)	109.5	H(38A)-C(38)-H(38B)	109.5
C(33)-C(38)-H(38C)	109.5	H(38B)-C(38)-H(39A)	109.5
H(38B)-C(38)-H(39C)	109.5	C(34)-C(39)-H(39B)	109.5
C(34)-C(39)-H(39C)	109.5	H(39A)-C(39)-H(39B)	109.5
H(39B)-C(39)-H(39C)	109.5	H(39A)-C(39)-H(40A)	109.5
C(35)-C(40)-H(40B)	109.5	H(40A)-C(40)-H(40B)	109.5
H(40B)-C(40)-H(41C)	109.5	S(1)-C(41)-H(41B)	109.5
S(1)-C(41)-H(41C)	109.5	H(41A)-C(41)-H(41B)	109.5
H(41B)-C(41)-H(41C)	109.5	S(1)-C(42)-H(42B)	109.5
S(1)-C(42)-H(42B)	109.5	H(42A)-C(42)-H(42C)	109.5
H(42B)-C(42)-H(42C)	109.5	S(2)-C(43)-H(43A)	109.5
S(2)-C(43)-H(43B)	109.5	H(43A)-C(43)-H(43B)	109.5
S(2)-C(43)-H(43C)	109.5	H(43B)-C(43)-H(43C)	109.5
S(2)-C(44)-H(44B)	109.5	S(2)-C(44)-H(44B)	109.5
S(2)-C(44)-H(44C)	109.5	H(44A)-C(44)-H(44B)	109.5
H(44B)-C(44)-H(44C)	109.5		

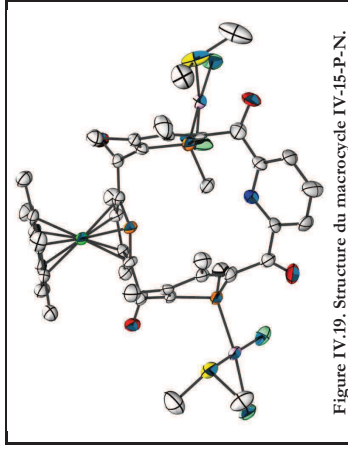


Figure IV.19. Structure du macrocycle IV-15-P-N.

Compound	ae561
Molecular formula	C ₄₃ H ₅₄ Cl ₄ FeNO ₄ P ₃ 2(CH ₂ Cl ₂)
Molecular weight	1563.58
Crystal habit	Red Block
Crystal dimensions(mm)	0.38x0.16x0.10
Crystal system	monoclinic
Space group	C2/c
a(Å)	22.553(1)
b(Å)	15.599(1)
c(Å)	39.009(1)
α(°)	90.00
β(°)	97.513(1)
γ(°)	90.00
V(Å ³)	13605.7(11)
Z	8
d(g·cm ⁻³)	1.527
F(000)	6096
μ(cm ⁻¹)	4.793
Absorption corrections	multi-scan ; 0.2632 min, 0.6457 max
Diffractometer	KappaCCD
X-ray source	MoKα
λ(Å)	0.71069
Monochromator	graphite
Scan mode	φ and omega scans
T (K)	150.0(1)
Scan rate	25.02
Maximum θ	-26.26 ; -18.18 ; +46.46
HKL ranges	
Reflections measured	44176
Unique data	11509
Rint	0.1063
Reflections used	10802
Criterion	I > 2σ(I)
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	constr
Parameters refined	558
Parameters / parameter	19
wR2	0.1857
RI	0.0689
Weights a, b	
Gof	1.070
difference peak / hole (e Å ⁻³)	3.896(0.195) / -1.784(0.195)

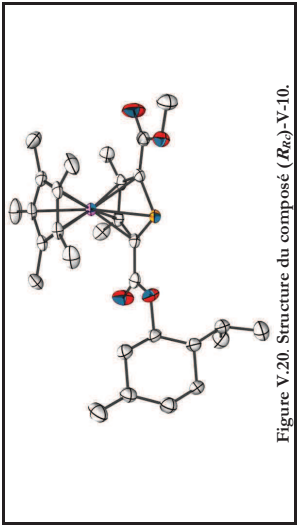
Table 3. Bond lengths (Å) and angles (deg) for ae561

Pt (1) -P (2)	2.218 (2)	Pt (1) -S (1)	2.273 (3)
Pt (1) -Cl (1)	2.314 (3)	Pt (1) -Cl (2)	2.350 (3)
Pt (2) -P (3)	2.226 (2)	Pt (2) -S (2)	2.271 (3)
Pt (2) -Cl (3)	2.318 (3)	Pt (2) -Cl (4)	2.347 (2)
Fe (1) -C (2)	2.06 (1)	Fe (1) -C (33)	2.07 (1)
Fe (1) -C (34)	2.072 (8)	Fe (1) -C (1)	2.075 (8)
Fe (1) -C (3)	2.08 (1)	Fe (1) -C (32)	2.08 (1)
Fe (1) -C (31)	2.09 (1)	Fe (1) -C (30)	2.09 (1)
Fe (1) -C (4)	2.11 (1)	Fe (1) -P (1)	2.291 (2)
Fe (1) -C (42)	1.50 (2)	S (1) -C (43)	1.777 (2)
Fe (2) -C (41)	1.50 (2)	S (2) -C (40)	1.793 (2)
P (2) -C (9)	1.79 (1)	P (2) -C (26)	1.79 (1)
P (2) -C (16)	1.768 (7)	P (2) -C (25)	1.76 (1)
P (3) -C (16)	1.81 (1)	P (3) -C (29)	1.78 (1)
P (3) -C (20)	1.80 (1)	P (3) -C (17)	1.82 (1)
O (1) -C (5)	1.23 (1)	O (2) -C (10)	1.23 (1)
O (3) -C (16)	1.19 (1)	O (4) -C (21)	1.23 (1)
N (1) -C (15)	1.35 (1)	N (1) -C (11)	1.36 (1)
C (1) -C (2)	1.44 (1)	C (1) -C (21)	1.45 (1)
C (2) -C (3)	1.43 (1)	C (2) -C (22)	1.50 (1)
C (3) -C (4)	1.46 (1)	C (3) -C (23)	1.52 (1)
C (4) -C (5)	1.46 (1)	C (5) -C (6)	1.49 (1)
C (6) -C (7)	1.36 (1)	C (7) -C (8)	1.46 (1)
C (7) -C (24)	1.54 (1)	C (8) -C (19)	1.43 (1)
C (8) -C (25)	1.48 (1)	C (9) -C (10)	1.39 (1)
C (10) -C (11)	1.44 (1)	C (11) -C (12)	1.39 (1)
C (12) -C (13)	1.40 (1)	C (12) -H (12)	0.9500
C (13) -C (14)	1.39 (1)	C (13) -H (13)	0.9500
C (14) -C (15)	1.41 (1)	C (14) -H (14)	0.9500
C (15) -C (16)	1.51 (1)	C (16) -C (17)	1.45 (1)
C (17) -C (18)	1.38 (1)	C (18) -C (27)	1.50 (1)
C (18) -C (19)	1.37 (1)	C (19) -C (20)	1.36 (1)
C (19) -C (28)	1.51 (1)	C (20) -C (21)	1.51 (1)
C (22) -H (22A)	0.9800	C (22) -H (22B)	0.9800
C (22) -H (22C)	0.9800	C (23) -H (23A)	0.9800
C (23) -H (23B)	0.9800	C (23) -H (23C)	0.9800
C (24) -H (24A)	0.9800	C (24) -H (24B)	0.9800
C (24) -H (24C)	0.9800	C (25) -H (25A)	0.9800
C (25) -H (25B)	0.9800	C (25) -H (25C)	0.9800
C (26) -H (26A)	0.9800	C (26) -H (26B)	0.9800
C (26) -H (26C)	0.9800	C (27) -H (27A)	0.9800
C (27) -H (27B)	0.9800	C (27) -H (27C)	0.9800
C (28) -H (28A)	0.9800	C (28) -H (28B)	0.9800
C (28) -H (28C)	0.9800	C (29) -H (29A)	0.9800
C (29) -H (29B)	0.9800	C (29) -H (29C)	0.9800
C (30) -C (31)	1.42 (1)	C (30) -C (34)	1.45 (1)
C (31) -C (35)	1.48 (1)	C (31) -C (32)	1.43 (1)
C (32) -C (37)	1.52 (1)	C (32) -C (33)	1.40 (1)
C (33) -C (38)	1.49 (1)	C (33) -C (34)	1.43 (1)
C (35) -H (35A)	0.9800	C (34) -C (39)	1.50 (1)
C (35) -H (35B)	0.9800	C (35) -H (35C)	0.9800
C (36) -H (36A)	0.9800	C (36) -H (36B)	0.9800
C (37) -H (37A)	0.9800	C (37) -H (37B)	0.9800
C (37) -H (37C)	0.9800	C (38) -H (38A)	0.9800
C (38) -H (38B)	0.9800	C (38) -H (38C)	0.9800
C (39) -H (39A)	0.9800	C (39) -H (39B)	0.9800
C (39) -H (39C)	0.9800	C (40) -H (40A)	0.9800
C (40) -H (40B)	0.9800	C (40) -H (40C)	0.9800
C (41) -H (41A)	0.9800	C (41) -H (41B)	0.9800
C (41) -H (41C)	0.9800	C (42) -H (42A)	0.9800
C (42) -H (42B)	0.9800	C (42) -H (42C)	0.9800
C (43) -H (43A)	0.9800	C (43) -H (43B)	0.9800
C (43) -H (43C)	0.9800		

C(2) - Fe(1) - C(4)	70.0(3)	C(33) - Fe(1) - C(4)	120.6(4)
C(34) - Fe(1) - C(4)	107.7(3)	C(1) - Fe(1) - C(4)	73.4(3)
C(3) - Fe(1) - C(4)	40.8(3)	C(32) - Fe(1) - C(4)	155.2(4)
C(31) - Fe(1) - C(4)	162.5(4)	C(30) - Fe(1) - C(4)	128.4(4)
C(2) - Fe(1) - P(1)	76.6(2)	C(33) - Fe(1) - P(1)	158.6(3)
C(34) - Fe(1) - P(1)	120.7(3)	C(1) - Fe(1) - P(1)	47.7(2)
C(3) - Fe(1) - P(1)	76.2(2)	C(32) - Fe(1) - P(1)	157.1(3)
C(31) - Fe(1) - P(1)	119.8(3)	C(30) - Fe(1) - P(1)	103.5(3)
C(4) - Fe(1) - P(1)	47.1(2)	C(42) - S(1) - C(43)	124.1(1)
C(42) - S(1) - C(40)	106.4(8)	C(43) - S(1) - P(1)	107.1(5)
C(40) - S(1) - C(41)	101.0(7)	C(41) - S(1) - P(1)	107.1(5)
C(40) - S(1) - P(1)	74.5(5)	C(4) - P(1) - Fe(1)	99.7(4)
C(19) - P(2) - C(16)	106.3(4)	C(9) - P(2) - C(6)	94.4(4)
C(26) - P(2) - C(16)	110.0(4)	C(6) - P(2) - P(1)	116.7(3)
C(26) - P(2) - P(1)	115.4(6)	C(9) - P(2) - P(1)	112.1(3)
C(29) - P(3) - C(20)	108.3(5)	C(29) - P(3) - C(17)	110.2(5)
C(20) - P(3) - C(17)	91.4(4)	C(29) - P(3) - P(2)	115.8(3)
C(20) - P(3) - P(2)	110.6(3)	C(17) - P(3) - P(2)	117.7(3)
C(15) - N(1) - C(11)	115.8(8)	C(2) - C(1) - C(21)	125.9(7)
C(2) - C(1) - P(1)	113.8(6)	C(21) - C(1) - P(1)	120.1(6)
C(2) - C(1) - Fe(1)	69.1(5)	C(21) - C(1) - Fe(1)	131.8(7)
P(1) - C(1) - Fe(1)	72.5(3)	C(3) - C(2) - C(1)	111.6(7)
C(3) - C(2) - C(22)	124(1)	C(1) - C(2) - C(22)	124.4(8)
C(3) - C(2) - P(1)	70.4(5)	C(1) - C(2) - Fe(1)	70.1(5)
C(2) - C(1) - P(1)	123.7(8)	C(2) - C(1) - Fe(1)	131.5(7)
C(2) - C(1) - C(3)	123.7(8)	C(3) - C(2) - C(3)	109.5
C(2) - C(1) - Fe(1)	69.1(5)	C(4) - C(3) - Fe(1)	70.7(5)
C(23) - C(3) - C(4)	134.0(7)	C(3) - C(4) - C(5)	125.8(8)
C(3) - C(4) - P(1)	113.3(6)	C(5) - C(4) - P(1)	120.4(7)
C(3) - C(4) - Fe(1)	68.5(5)	C(5) - C(4) - Fe(1)	134.6(6)
P(1) - C(4) - Fe(1)	71.9(3)	O(1) - C(5) - C(4)	126.5(8)
O(1) - C(5) - C(6)	121.6(8)	C(4) - C(5) - C(6)	111.9(7)
C(7) - C(6) - C(5)	129.9(8)	C(7) - C(6) - P(2)	108.4(6)
C(5) - C(6) - C(5)	121.7(8)	C(6) - C(7) - C(8)	115.0(8)
C(6) - C(7) - C(24)	123.5(8)	C(8) - C(7) - C(24)	121.3(8)
C(9) - C(8) - C(7)	113.9(8)	C(9) - C(8) - C(25)	125.6(8)
C(7) - C(8) - C(25)	120(1)	C(8) - C(9) - C(10)	123.9(7)
C(8) - C(9) - P(2)	107.5(6)	C(10) - C(9) - P(2)	128.6(6)
C(2) - C(1) - C(3)	124.1(1)	C(2) - C(1) - P(1)	131.5(7)
C(1) - C(1) - C(9)	121.3(8)	N(1) - C(1) - C(2)	124.1(1)
N(1) - C(1) - C(10)	116.6(8)	C(12) - C(1) - C(2)	119.0(8)
C(11) - C(12) - C(13)	119(1)	C(11) - C(12) - H(12)	120.7
C(13) - C(12) - H(12)	120.7	C(14) - C(13) - C(12)	118(1)
C(14) - C(13) - H(13)	120.8	C(12) - C(13) - H(13)	120.8
C(13) - C(14) - C(15)	119(1)	C(13) - C(14) - H(14)	120.8
C(15) - C(14) - H(14)	120.8	N(1) - C(15) - C(16)	124.2(8)
N(1) - C(15) - C(16)	116.7(8)	O(3) - C(16) - C(15)	119.1(8)
O(3) - C(16) - C(17)	121(1)	C(14) - C(15) - C(16)	119.1(8)
C(17) - C(16) - C(15)	119.2(8)	C(18) - C(17) - C(16)	129.6(8)
C(18) - C(17) - P(3)	107.8(6)	C(16) - C(17) - P(3)	122.5(7)
C(17) - C(18) - C(27)	126.4(8)	C(17) - C(18) - C(19)	115.5(8)
C(27) - C(18) - C(19)	118.1(8)	C(20) - C(19) - C(28)	128.0(8)
C(19) - C(20) - C(23)	125.7(8)	C(19) - C(20) - C(18)	111.4(6)
C(21) - C(20) - P(3)	121.9(7)	C(20) - C(21) - P(3)	126.2(8)
O(4) - C(21) - C(20)	123.1(8)	C(1) - C(21) - C(11)	110.1(7)
C(2) - C(21) - C(20)	109.5	C(2) - C(21) - H(22B)	109.5
H(22A) - C(22) - H(22B)	109.5	C(2) - C(22) - H(22C)	109.5
H(22A) - C(22) - H(22C)	109.5	H(22B) - C(22) - H(22C)	109.5
C(3) - C(23) - H(23A)	109.5	C(3) - C(23) - H(23B)	109.5
H(23A) - C(23) - H(23B)	109.5	C(3) - C(23) - C(23)	109.5
C(7) - C(24) - H(24A)	109.5	H(23B) - C(23) - H(23C)	109.5
H(24A) - C(24) - H(24B)	109.5	C(7) - C(24) - H(24B)	109.5
H(24A) - C(24) - H(24C)	109.5	H(24B) - C(24) - H(24C)	109.5
H(24A) - C(24) - H(24B)	109.5	C(8) - C(25) - H(25B)	109.5
H(25A) - C(25) - H(25B)	109.5	C(8) - C(25) - H(25C)	109.5
H(25A) - C(25) - H(25C)	109.5	H(25B) - C(25) - H(25C)	109.5
P(2) - C(26) - H(26A)	109.5	P(2) - C(26) - H(26B)	109.5
H(26A) - C(26) - H(26B)	109.5	P(2) - C(26) - H(26C)	109.5
H(26A) - C(26) - H(26C)	109.5	H(26B) - C(26) - H(26C)	109.5
C(18) - C(27) - H(27A)	109.5	C(18) - C(27) - H(27B)	109.5
H(27A) - C(27) - H(27B)	109.5	C(18) - C(27) - H(27C)	109.5
H(27A) - C(27) - H(27C)	109.5	C(19) - C(28) - H(28A)	109.5
C(19) - C(28) - H(28B)	109.5	C(19) - C(28) - H(28C)	109.5
H(28A) - C(28) - H(28B)	109.5	H(28B) - C(28) - H(28C)	109.5
P(3) - C(29) - H(29A)	109.5	P(3) - C(29) - H(29B)	109.5
H(29A) - C(29) - H(29B)	109.5	P(3) - C(29) - H(29C)	109.5
H(29A) - C(29) - H(29C)	109.5	H(29B) - C(29) - H(29C)	109.5
C(34) - C(30) - C(35)	125(1)	C(31) - C(30) - Fe(1)	70.1(5)
C(34) - C(30) - Fe(1)	69.1(5)	C(35) - C(30) - Fe(1)	130.1(7)
C(30) - C(31) - C(32)	108.9(8)	C(30) - C(31) - C(36)	125(1)
C(32) - C(31) - C(36)	126(1)	C(30) - C(31) - Fe(1)	70.2(5)
C(32) - C(31) - Fe(1)	69.8(5)	C(36) - C(31) - Fe(1)	128.5(6)

C(33) - C(32) - C(31)	108(1)	C(33) - C(32) - C(37)	136(1)
C(31) - C(32) - C(37)	126(1)	C(37) - C(32) - Fe(1)	69.7(5)
C(31) - C(32) - Fe(1)	70.1(5)	C(37) - C(32) - H(37C)	128.7(7)
C(32) - C(33) - C(38)	108(1)	C(32) - C(33) - C(38)	128(1)
C(34) - C(33) - C(38)	124.0(8)	C(32) - C(33) - Fe(1)	70.8(5)
C(34) - C(33) - Fe(1)	70.0(5)	C(38) - C(33) - Fe(1)	130.6(7)
C(33) - C(34) - C(39)	108.3(8)	C(33) - C(34) - C(39)	125(1)
C(33) - C(34) - Fe(1)	127(1)	C(39) - C(34) - Fe(1)	69.7(5)
C(30) - C(34) - Fe(1)	70.3(5)	C(39) - C(34) - H(39B)	128.8(7)
C(30) - C(35) - H(35B)	109.5	C(30) - C(35) - H(35C)	109.5
H(35A) - C(35) - H(35C)	109.5	H(35B) - C(35) - H(35C)	109.5
H(35A) - C(35) - H(36C)	109.5	C(31) - C(36) - H(36C)	109.5
H(36A) - C(36) - H(36B)	109.5	C(31) - C(36) - H(36C)	109.5
H(36A) - C(36) - H(36C)	109.5	H(36B) - C(36) - H(36C)	109.5
C(32) - C(37) - H(37B)	109.5	C(32) - C(37) - H(37C)	109.5
H(37A) - C(37) - H(37B)	109.5	H(37B) - C(37) - H(37C)	109.5
C(32) - C(38) - H(38A)	109.5	C(33) - C(38) - H(38B)	109.5
H(38A) - C(38) - H(38B)	109.5	C(33) - C(38) - H(38C)	109.5
H(38A) - C(38) - H(38C)	109.5	H(38B) - C(38) - H(38C)	109.5
C(34) - C(39) - H(39A)	109.5	C(34) - C(39) - H(39B)	109.5
H(39A) - C(39) - H(39B)	109.5	C(34) - C(39) - H(39C)	109.5
S(2) - C(40) - H(40B)	109.5	S(2) - C(40) - H(40C)	109.5
H(40A) - C(40) - H(40B)	109.5	H(40A) - C(40) - H(40C)	109.5
S(2) - C(41) - H(41B)	109.5	S(2) - C(41) - H(41C)	109.5
H(41A) - C(41) - H(41B)	109.5	H(41B) - C(41) - H(41C)	109.5
S(1) - C(42) - H(42A)	109.5	H(42A) - C(42) - H(42B)	109.5
H(42A) - C(42) - H(42C)	109.5	S(1) - C(42) - H(42C)	109.5
H(42A) - C(42) - H(42C)	109.5	S(1) - C(43) - H(43B)	109.5
S(1) - C(43) - H(43A)	109.5	S(1) - C(43) - H(43C)	109.5
H(43A) - C(43) - H(43B)	109.5	H(43B) - C(43) - H(43C)	109.5

Partie III. Chapitre V.



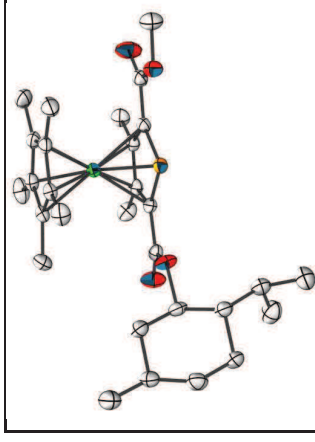
Compound	ae532
Molecular formula	C ₂₉ H ₄₃ O ₄ PRu
Molecular weight	587.67
Crystal habit	Colorless Plate
Crystal dimensions(mm)	0.46x0.24x0.04
Crystal system	orthorhombic
Space group	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
a(Å)	10.121(1)
b(Å)	11.472(1)
c(Å)	24.698(1)
α(°)	90.00
β(°)	90.00
γ(°)	90.00
V(Å ³)	2867.6(4)
Z	4
d(g·cm ⁻³)	1.361
F(000)	1232
μ(cm ⁻¹)	0.633
Absorption corrections	multi-scan ; 0.7594 min, 0.9751 max
Diffractionmeter	KappaCCD
X-ray source	MoKα
λ(Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(1)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	27.48
HKL ranges	-13 8 ; -14 14 ; -28 32
Reflections measured	16412
Unique data	5726
Rint	0.0318
Reflections used	5639
Criterion	I > 2σ(I)
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	constr
Parameters refined	327
Reflections / parameter	17
wR2	0.0694
R1	0.0336
Flack's parameter	0.01(3)
Weights a, b	0.0000 ; 3.6292
Gof	1.176
difference peak / hole (e Å ⁻³)	0.649(0.066) / -0.500(0.066)

Table 3 . Bond lengths (Å) and angles (deg) for ae532

Ru(1)-C(24)	2.162(3)	Ru(1)-C(23)	2.167(4)
Ru(1)-C(20)	2.188(3)	Ru(1)-C(22)	2.192(3)
Ru(1)-C(5)	2.194(3)	Ru(1)-C(2)	2.196(3)
Ru(1)-C(4)	2.196(3)	Ru(1)-C(3)	2.200(3)
Ru(1)-C(21)	2.201(3)	Ru(1)-P(1)	2.3885(8)
P(1)-C(2)	1.790(4)	P(1)-C(5)	1.793(4)
O(1)-C(1)	1.351(5)	O(1)-C(7)	1.440(4)
O(2)-C(1)	1.199(4)	O(3)-C(6)	1.340(4)
O(3)-C(10)	1.472(4)	O(4)-C(6)	1.209(4)
C(1)-C(2)	1.470(5)	C(2)-C(3)	1.453(5)
C(1)-C(5)	1.441(5)	C(2)-C(4)	1.454(5)
C(4)-C(9)	1.434(5)	C(4)-C(19)	1.506(5)
C(5)-C(6)	1.480(5)	C(7)-H(7A)	0.9800
C(7)-H(7B)	0.9800	C(7)-H(7C)	0.9800
C(8)-H(8A)	0.9800	C(8)-H(8B)	0.9800
C(8)-H(8C)	0.9800	C(9)-H(9A)	0.9800
C(9)-H(9B)	0.9800	C(9)-H(9C)	0.9800
C(10)-C(15)	1.509(6)	C(10)-C(11)	1.529(5)
C(10)-H(10)	1.0000	C(11)-C(12)	1.537(5)
C(11)-C(16)	1.540(6)	C(11)-H(11)	1.0000
C(12)-C(13)	1.516(6)	C(12)-H(12A)	0.9900
C(12)-H(12B)	0.9900	C(13)-C(14)	1.518(5)
C(13)-H(13A)	0.9900	C(13)-H(13B)	0.9900
C(14)-C(18)	1.006(6)	C(14)-H(14A)	1.524(5)
C(15)-H(15B)	0.9900	C(16)-C(18)	1.524(6)
C(16)-C(17)	1.524(7)	C(16)-H(16)	1.0000
C(17)-H(17A)	0.9800	C(17)-H(17B)	0.9800
C(17)-H(17C)	0.9800	C(18)-H(18A)	0.9800
C(18)-H(18B)	0.9800	C(18)-H(18C)	0.9800
C(19)-H(19A)	0.9800	C(19)-H(19B)	0.9800
C(19)-H(19C)	0.9800	C(20)-C(25)	1.427(5)
C(20)-C(21)	1.434(5)	C(20)-C(24)	1.427(5)
C(21)-C(22)	1.437(5)	C(21)-C(26)	1.503(5)
C(22)-C(23)	1.435(5)	C(22)-C(27)	1.496(5)
C(23)-C(24)	1.436(5)	C(23)-C(28)	1.491(5)
C(24)-C(29)	1.497(5)	C(25)-H(25A)	0.9800
C(25)-H(25B)	0.9800	C(26)-H(26A)	0.9800
C(26)-H(26B)	0.9800	C(27)-H(27A)	0.9800
C(27)-H(27B)	0.9800	C(27)-H(27C)	0.9800
C(28)-H(28A)	0.9800	C(28)-H(28B)	0.9800
C(28)-H(28C)	0.9800	C(29)-H(29A)	0.9800
C(29)-H(29B)	0.9800	C(29)-H(29C)	0.9800

C(24)-Ru(1)-C(20)	38.8(1)	C(24)-Ru(1)-C(22)	38.3(1)
C(20)-Ru(1)-C(22)	64.3(1)	C(20)-Ru(1)-C(3)	64.4(1)
C(23)-Ru(1)-C(5)	38.4(1)	C(23)-Ru(1)-C(2)	64.0(1)
C(20)-Ru(1)-C(5)	152.5(1)	C(22)-Ru(1)-C(5)	167.5(1)
C(23)-Ru(1)-C(2)	121.9(1)	C(22)-Ru(1)-C(3)	131.7(1)
C(20)-Ru(1)-C(2)	138.2(1)	C(23)-Ru(1)-C(2)	143.1(1)
C(23)-Ru(1)-C(4)	68.9(1)	C(20)-Ru(1)-C(4)	169.1(1)
C(23)-Ru(1)-C(4)	131.2(2)	C(20)-Ru(1)-C(4)	149.9(1)
C(22)-Ru(1)-C(4)	110.3(1)	C(5)-Ru(1)-C(4)	38.1(1)
C(24)-Ru(1)-C(3)	65.1(1)	C(24)-Ru(1)-C(3)	134.1(1)
C(20)-Ru(1)-C(3)	109.9(1)	C(20)-Ru(1)-C(3)	172.4(1)
C(23)-Ru(1)-C(3)	115.1(1)	C(5)-Ru(1)-C(3)	65.1(1)
C(4)-Ru(1)-C(3)	38.1(1)	C(4)-Ru(1)-C(3)	37.7(1)
C(24)-Ru(1)-C(21)	64.2(1)	C(23)-Ru(1)-C(21)	64.2(1)
C(20)-Ru(1)-C(21)	38.1(1)	C(22)-Ru(1)-C(21)	38.2(1)
C(5)-Ru(1)-C(21)	112.8(1)	C(2)-Ru(1)-C(21)	176.4(1)
C(4)-Ru(1)-C(21)	118.3(1)	C(3)-Ru(1)-C(21)	145.4(1)
C(24)-Ru(1)-P(1)	108.2(1)	C(23)-Ru(1)-P(1)	145.4(1)
C(20)-Ru(1)-P(1)	45.8(1)	C(22)-Ru(1)-P(1)	135.5(1)
C(5)-Ru(1)-P(1)	72.5(1)	C(3)-Ru(1)-P(1)	45.7(1)
C(2)-Ru(1)-P(1)	133.0(1)	C(2)-P(1)-C(5)	87.8(2)
C(1)-O(1)-C(7)	61.5(1)	C(6)-O(3)-C(10)	61.4(1)
O(2)-C(1)-O(1)	115.5(3)	O(2)-C(1)-C(2)	118.1(3)
O(1)-C(1)-C(2)	121.4(4)	C(3)-C(2)-C(1)	127.6(4)
C(3)-C(2)-P(1)	111.0(3)	C(3)-C(2)-P(1)	123.1(3)
C(3)-C(2)-Ru(1)	114.4(3)	C(1)-C(2)-Ru(1)	122.3(3)
P(1)-C(2)-Ru(1)	71.1(2)	C(4)-C(3)-C(2)	121.0(2)
C(4)-C(3)-C(8)	72.8(1)	C(2)-C(3)-C(8)	125.2(3)
C(4)-C(3)-Ru(1)	123.0(3)	C(2)-C(3)-Ru(1)	70.8(2)
C(8)-C(3)-Ru(1)	71.0(2)	C(5)-C(4)-C(9)	124.8(3)
C(8)-C(3)-C(8)	127.4(2)	C(5)-C(4)-Ru(1)	125.8(3)
C(3)-C(4)-Ru(1)	71.3(2)	C(3)-C(4)-C(9)	70.9(2)
C(3)-C(4)-P(1)	126.6(3)	C(4)-C(5)-C(6)	124.8(3)
C(4)-C(5)-P(1)	114.2(3)	C(6)-C(5)-P(1)	121.0(3)
C(4)-C(5)-Ru(1)	71.0(2)	C(6)-C(5)-Ru(1)	122.5(2)
P(1)-C(5)-Ru(1)	72.8(1)	O(4)-C(6)-O(3)	123.1(3)

O(4) - C(6) - C(5)	125.8(4)	O(3) - C(6) - C(5)	111.1(3)
O(11) - C(7) - H(7A)	109.5	O(1) - C(7) - H(7B)	109.5
H(7A) - C(7) - H(7B)	109.5	O(1) - C(7) - H(7C)	109.5
H(7A) - C(7) - H(7C)	109.5	H(7B) - C(7) - H(7C)	109.5
C(3) - C(8) - H(8A)	109.5	C(3) - C(8) - H(8B)	109.5
H(8A) - C(8) - H(8B)	109.5	C(3) - C(8) - H(8C)	109.5
H(8A) - C(8) - H(8C)	109.5	H(8B) - C(8) - H(8C)	109.5
C(4) - C(9) - H(9A)	109.5	C(4) - C(9) - H(9B)	109.5
H(9A) - C(9) - H(9B)	109.5	C(4) - C(9) - H(9C)	109.5
H(9A) - C(9) - H(9C)	109.5	H(9B) - C(9) - H(9C)	109.5
O(3) - C(10) - C(11)	108.3(3)	O(3) - C(10) - C(11)	107.4(3)
C(15) - C(10) - C(11)	102.5(3)	C(11) - C(10) - H(10)	109.5
C(10) - C(11) - C(12)	107.6(3)	C(11) - C(11) - H(11)	113.1(3)
C(12) - C(11) - C(16)	114.8(3)	C(10) - C(11) - C(16)	107.0
C(12) - C(11) - H(11)	107.0	C(16) - C(11) - H(11)	107.0
C(13) - C(12) - C(11)	111.9(3)	C(13) - C(12) - H(12A)	109.2
C(11) - C(12) - H(12A)	109.2	C(13) - C(12) - H(12B)	109.2
C(11) - C(12) - H(12B)	109.2	H(12A) - C(12) - H(12B)	107.9
C(12) - C(13) - C(14)	112.2(4)	C(12) - C(13) - H(13A)	109.2
C(14) - C(13) - H(13A)	109.2	C(12) - C(13) - H(13B)	109.2
C(14) - C(13) - H(13B)	109.2	H(13A) - C(13) - H(13B)	107.9
C(13) - C(14) - C(15)	112.2(4)	C(13) - C(14) - C(15)	109.1(3)
C(15) - C(14) - H(14)	111.7(3)	C(13) - C(14) - H(14)	107.9
C(15) - C(14) - H(14)	107.9	C(15) - C(14) - H(14)	107.9
C(10) - C(15) - H(15A)	102.4(3)	C(10) - C(15) - H(15B)	109.1
C(15) - C(15) - H(15B)	109.1	C(10) - C(15) - H(15C)	109.1
C(15) - C(15) - H(15C)	109.1	H(15A) - C(15) - H(15B)	107.9
C(18) - C(16) - C(17)	110.5(4)	C(18) - C(16) - C(11)	110.3(4)
C(17) - C(16) - H(16)	113.6(3)	C(18) - C(16) - H(16)	107.2
C(17) - C(16) - H(16)	107.2	C(11) - C(16) - H(16)	107.2
C(16) - C(17) - H(17A)	109.5	C(16) - C(17) - H(17B)	109.5
H(17A) - C(17) - H(17B)	109.5	H(17B) - C(17) - H(17C)	109.5
C(16) - C(17) - H(17C)	109.5	C(16) - C(18) - H(18B)	109.5
C(16) - C(18) - H(18A)	109.5	C(16) - C(18) - H(18C)	109.5
H(18A) - C(18) - H(18B)	109.5	H(18B) - C(18) - H(18C)	109.5
C(14) - C(19) - H(19A)	109.5	C(14) - C(19) - H(19B)	109.5
H(19A) - C(19) - H(19B)	109.5	H(14) - C(19) - H(19C)	109.5
H(19A) - C(19) - H(19C)	109.5	H(19B) - C(19) - H(19C)	109.5
C(24) - C(20) - C(21)	108.3(3)	C(24) - C(20) - C(25)	127.3(3)
C(21) - C(20) - C(25)	108.3(3)	C(24) - C(20) - Ru(1)	69.9(2)
C(21) - C(20) - Ru(1)	71.4(2)	C(25) - C(20) - Ru(1)	126.7(2)
C(20) - C(21) - C(22)	107.8(3)	C(20) - C(21) - C(26)	126.7(3)
C(22) - C(21) - C(26)	125.4(4)	C(20) - C(21) - Ru(1)	70.4(2)
C(22) - C(21) - Ru(1)	70.6(2)	C(26) - C(21) - Ru(1)	127.1(3)
C(23) - C(22) - C(21)	108.0(3)	C(23) - C(22) - C(27)	125.7(4)
C(21) - C(22) - C(27)	126.4(4)	C(23) - C(22) - Ru(1)	69.9(2)
C(21) - C(22) - Ru(1)	71.3(2)	C(27) - C(22) - Ru(1)	125.2(2)
C(22) - C(23) - C(24)	107.8(3)	C(22) - C(23) - C(28)	126.2(4)
C(24) - C(23) - C(28)	125.8(4)	C(22) - C(23) - Ru(1)	71.7(2)
C(24) - C(23) - Ru(1)	70.4(2)	C(28) - C(23) - Ru(1)	126.1(3)
C(20) - C(24) - C(23)	108.1(3)	C(20) - C(24) - C(29)	125.8(4)
C(23) - C(24) - C(29)	126.8(4)	C(20) - C(24) - Ru(1)	72.8(2)
C(23) - C(24) - Ru(1)	70.8(2)	C(29) - C(24) - Ru(1)	126.3(2)
C(20) - C(25) - H(25A)	109.5	C(20) - C(25) - H(25B)	109.5
H(25A) - C(25) - H(25B)	109.5	H(25B) - C(25) - H(25C)	109.5
C(21) - C(26) - H(26A)	109.5	C(21) - C(26) - H(26B)	109.5
H(26A) - C(26) - H(26B)	109.5	C(21) - C(26) - H(26C)	109.5
H(26A) - C(26) - H(26C)	109.5	C(26) - C(26) - H(26C)	109.5
C(22) - C(27) - H(27A)	109.5	C(22) - C(27) - H(27B)	109.5
H(27A) - C(27) - H(27B)	109.5	C(22) - C(27) - H(27C)	109.5
H(27A) - C(27) - H(27C)	109.5	H(27B) - C(27) - H(27C)	109.5
C(23) - C(28) - H(28A)	109.5	C(23) - C(28) - H(28B)	109.5
H(28A) - C(28) - H(28B)	109.5	C(23) - C(28) - H(28C)	109.5
H(28A) - C(28) - H(28C)	109.5	H(28B) - C(28) - H(28C)	109.5
C(24) - C(29) - H(29A)	109.5	C(24) - C(29) - H(29B)	109.5
H(29A) - C(29) - H(29B)	109.5	C(24) - C(29) - H(29C)	109.5
H(29A) - C(29) - H(29C)	109.5	H(29B) - C(29) - H(29C)	109.5

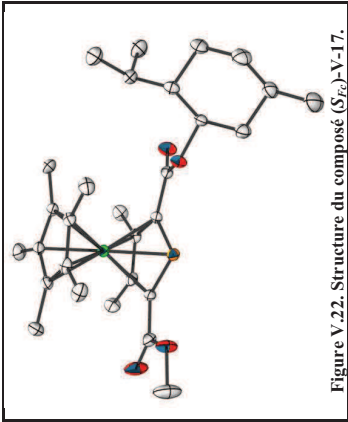
Figure V.21. Structure du composé (R_{FD}) - V-17.

Compound	mj2
Molecular formula	C ₉₀ H ₄₈ FeO ₄ P
Molecular weight	542.45
Crystal habit	Red Block
Crystal dimensions(mm)	0.30x0.30x0.28
Crystal system	orthorhombic
Space group	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
a(Å)	9.983(1)
b(Å)	11.259(1)
c(Å)	24.806(1)
α(°)	90.00
β(°)	90.00
γ(°)	90.00
V(Å ³)	2788.2(4)
Z	4
d(g·cm ⁻³)	1.292
F(000)	1160
μ(cm ⁻¹)	0.630
Absorption corrections	multi-scan; 0.8335 min, 0.8434 max
Diffractometer	KappaCCD
X-ray source	MoKα
λ(Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(1)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	30.02
HKL ranges	-14 13 ; -15 11 ; -17 34
Reflections measured	19293
Unique data	7881
Rint	0.0206
Reflections used	7092
Criterion	I > 2σ(I)
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	constr
Parameters refined	327
Reflections / parameter	21
wR2	0.0704
R1	0.0294
Flack's parameter	-0.014(8)
Weights a, b	0.0365 ; 0.0000
Gof	1.032
difference peak / hole (e Å ⁻³)	0.311(0.042) / -0.293(0.042)

Table 3. Bond lengths (Å) and angles (deg) for mj2

Fe(1)-C(24)	2.044(1)	Fe(1)-C(20)	2.060(2)
Fe(1)-C(23)	2.061(1)	Fe(1)-C(2)	2.067(1)
Fe(1)-C(21)	2.073(1)	Fe(1)-C(5)	2.079(1)
Fe(1)-C(3)	2.080(2)	Fe(1)-C(22)	2.080(1)
Fe(1)-C(4)	2.086(2)	P(1)-P(1)	2.2772(4)
P(1)-C(2)	1.785(2)	P(1)-C(5)	1.786(1)
O(1)-C(1)	1.342(2)	O(1)-C(12)	1.467(2)
O(2)-C(1)	1.214(2)	O(3)-C(6)	1.350(2)
O(3)-C(19)	1.442(2)	O(4)-C(6)	1.206(2)
C(1)-C(2)	1.473(2)	C(2)-C(13)	1.443(2)
C(1)-C(12)	1.473(2)	C(2)-C(1)	1.507(2)
C(4)-C(5)	1.436(2)	C(4)-C(18)	1.507(2)
C(5)-C(6)	1.474(2)	C(7)-C(8)	1.530(2)
C(8)-C(9)	1.521(2)	C(8)-C(13)	1.531(2)
C(9)-C(10)	1.523(2)	C(10)-C(13)	1.539(2)
C(11)-C(12)	1.531(2)	C(11)-C(14)	1.543(2)
C(12)-C(13)	1.515(2)	C(14)-C(15)	1.527(3)
C(14)-C(16)	1.538(2)	C(20)-C(24)	1.423(2)
C(20)-C(21)	1.426(2)	C(20)-C(25)	1.505(2)
C(21)-C(22)	1.435(2)	C(21)-C(26)	1.499(2)
C(22)-C(23)	1.430(2)	C(22)-C(27)	1.495(2)
C(23)-C(24)	1.430(2)	C(23)-C(28)	1.496(2)
C(24)-C(25)	1.507(2)		
C(24)-Fe(1)-C(20)	40.58(6)	C(24)-Fe(1)-C(23)	40.77(6)
C(20)-Fe(1)-C(23)	68.11(6)	C(24)-Fe(1)-C(2)	148.44(6)
C(20)-Fe(1)-C(2)	115.81(6)	C(23)-Fe(1)-C(2)	169.08(6)
C(24)-Fe(1)-C(2)	68.21(6)	C(20)-Fe(1)-C(21)	40.37(6)
C(23)-Fe(1)-C(21)	67.96(6)	C(2)-Fe(1)-C(21)	107.88(6)
C(24)-Fe(1)-C(5)	108.88(6)	C(20)-Fe(1)-C(5)	136.14(6)
C(23)-Fe(1)-C(5)	111.28(6)	C(2)-Fe(1)-C(5)	73.49(6)
C(21)-Fe(1)-C(5)	176.50(6)	C(24)-Fe(1)-C(3)	170.62(6)
C(20)-Fe(1)-C(3)	146.37(6)	C(23)-Fe(1)-C(3)	130.50(6)
C(21)-Fe(1)-C(3)	40.74(6)	C(23)-Fe(1)-C(22)	113.82(6)
C(15)-Fe(1)-C(3)	69.38(6)	C(24)-Fe(1)-C(22)	68.36(6)
C(20)-Fe(1)-C(22)	68.02(5)	C(23)-Fe(1)-C(22)	40.41(6)
C(15)-Fe(1)-C(22)	141.44(6)	C(21)-Fe(1)-C(22)	106.84(6)
C(15)-Fe(1)-C(21)	131.01(6)	C(13)-Fe(1)-C(22)	173.75(6)
C(24)-Fe(1)-C(4)	123.22(6)	C(20)-Fe(1)-C(4)	69.33(6)
C(23)-Fe(1)-C(4)	107.46(6)	C(5)-Fe(1)-C(4)	40.34(6)
C(21)-Fe(1)-C(4)	143.10(6)	C(2)-Fe(1)-C(4)	69.39(6)
C(3)-Fe(1)-C(4)	39.86(6)	C(22)-Fe(1)-C(4)	111.77(6)
C(24)-Fe(1)-P(1)	108.88(4)	C(20)-Fe(1)-P(1)	103.89(4)
C(23)-Fe(1)-P(1)	142.28(5)	C(2)-Fe(1)-P(1)	48.22(4)
C(21)-Fe(1)-P(1)	130.31(4)	C(5)-Fe(1)-P(1)	48.15(4)
C(3)-Fe(1)-P(1)	77.13(4)	C(22)-Fe(1)-P(1)	170.68(4)
C(4)-Fe(1)-P(1)	76.80(4)	C(2)-P(1)-C(5)	87.99(7)
C(21)-P(1)-Fe(1)	59.71(5)	C(5)-P(1)-Fe(1)	60.13(4)
C(11)-O(1)-C(12)	118.7(1)	C(6)-O(3)-C(19)	115.3(1)
O(2)-C(1)-O(1)	122.9(1)	C(2)-C(1)-C(2)	125.8(1)
O(1)-C(1)-O(1)	124.4(1)	C(3)-C(1)-C(2)	124.8(1)
C(1)-C(2)-P(1)	114.4(1)	C(1)-C(2)-P(1)	121.4(1)
C(3)-C(2)-Fe(1)	70.12(8)	C(1)-C(2)-Fe(1)	126.3(1)
P(1)-C(2)-Fe(1)	72.07(8)	C(4)-C(3)-C(2)	111.3(1)
C(1)-C(3)-C(17)	122.7(1)	C(2)-C(3)-C(17)	126.0(1)
C(4)-C(3)-Fe(1)	70.3(1)	C(2)-C(3)-Fe(1)	69.14(8)
C(17)-C(3)-Fe(1)	129.1(1)	C(3)-C(4)-C(5)	111.9(1)
C(3)-C(4)-C(18)	122.8(1)	C(5)-C(4)-C(18)	125.2(1)
C(3)-C(4)-Fe(1)	69.8(1)	C(5)-C(4)-Fe(1)	69.60(8)
C(18)-C(4)-Fe(1)	130.0(1)	C(4)-C(5)-C(6)	123.5(1)
C(4)-C(5)-P(1)	114.3(1)	C(6)-C(5)-P(1)	122.1(1)
C(4)-C(5)-Fe(1)	70.06(8)	C(6)-C(5)-Fe(1)	124.3(1)
P(1)-C(5)-Fe(1)	71.72(5)	O(4)-C(6)-O(3)	121.9(2)
C(4)-C(6)-C(5)	127.7(2)	C(3)-C(6)-C(5)	110.8(1)
C(5)-C(6)-P(1)	111.3(1)	C(1)-C(6)-C(5)	115.9(1)
C(7)-C(8)-C(13)	111.3(1)	C(8)-C(9)-C(10)	111.3(1)
C(9)-C(10)-C(11)	111.9(1)	C(12)-C(11)-C(10)	107.7(1)
C(12)-C(11)-C(14)	113.0(1)	C(10)-C(11)-C(14)	114.2(1)
O(1)-C(12)-C(13)	107.9(1)	O(1)-C(12)-C(11)	107.8(1)
C(13)-C(12)-C(11)	112.0(1)	C(12)-C(13)-C(8)	112.2(1)
C(15)-C(14)-C(16)	110.5(2)	C(15)-C(14)-C(11)	114.0(1)
C(16)-C(14)-C(11)	110.5(2)	C(24)-C(20)-C(21)	108.2(1)
C(24)-C(20)-C(25)	125.9(1)	C(21)-C(20)-C(25)	125.8(1)
C(24)-C(20)-Fe(1)	69.13(8)	C(21)-C(20)-Fe(1)	70.31(8)
C(25)-C(20)-Fe(1)	128.2(1)	C(20)-C(21)-C(22)	108.1(1)
C(20)-C(21)-C(26)	126.0(1)	C(22)-C(21)-C(26)	125.8(1)
C(20)-C(21)-Fe(1)	69.32(8)	C(22)-C(21)-Fe(1)	70.05(8)
C(26)-C(21)-Fe(1)	128.8(1)	C(23)-C(22)-C(24)	107.5(1)
C(23)-C(22)-C(27)	106.0(8)	C(21)-C(22)-C(24)	107.5(1)
C(23)-C(22)-Fe(1)	69.07(8)	C(21)-C(22)-Fe(1)	69.51(8)
C(27)-C(22)-Fe(1)	128.2(1)	C(24)-C(23)-C(28)	108.2(1)
C(24)-C(23)-C(28)	125.9(2)	C(22)-C(23)-C(28)	125.9(2)
C(24)-C(23)-Fe(1)	69.00(8)	C(22)-C(23)-Fe(1)	70.51(8)
C(28)-C(23)-Fe(1)	127.8(1)	C(20)-C(24)-C(23)	107.9(1)

C(20)-C(24)-C(29)	126.2(1)	C(23)-C(24)-C(29)	125.9(2)
C(20)-C(24)-Fe(1)	70.30(8)	C(23)-C(24)-Fe(1)	70.23(8)
C(29)-C(24)-Fe(1)	126.4(1)		



Compound	mj3
Molecular formula	C ₉₀ H ₄₆ FeO ₄ P
Molecular weight	542.45
Crystal habit	Orange Plate
Crystal dimensions(mm)	0.38x0.28x0.18
Crystal system	monoclinic
Space group	P2 ₁
a(Å)	6.946(1)
b(Å)	15.764(1)
c(Å)	13.321(1)
α(°)	90.00
β(°)	104.806(1)
γ(°)	90.00
V(Å ³)	1410.2(2)
Z	2
d(g·cm ⁻³)	1.278
F(000)	580
μ(cm ⁻¹)	0.623
Absorption corrections	multi-scan ; 0.7978 min, 0.8962 max
Diffractometer	KappaCCD
X-ray source	MoKα
λ(Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(1)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	30.03
HKL ranges	-9 ; -20 22 ; -17 18
Reflections measured	11168
Unique data	7015
Rint	0.0478
Reflections used	6713
Criterion	I > 2σI
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	constr
Parameters refined	327
Reflections / parameter	20
wR2	0.1006
R1	0.0430
Flack's parameter	0.079(14)
Weights a, b	0.0183 ; 1.7717
Gof	1.060
difference peak / hole (e Å ⁻³)	0.328(0.066) / -0.726(0.066)

Table 3 . Bond lengths (Å) and angles (deg) for mj3

Fe(1)-C(24)	2.059(3)	Fe(1)-C(20)	2.061(3)
Fe(1)-C(23)	2.066(3)	Fe(1)-C(2)	2.073(3)
Fe(1)-C(3)	2.074(3)	Fe(1)-C(21)	2.076(2)
Fe(1)-C(22)	2.080(3)	Fe(1)-C(5)	2.081(2)
Fe(1)-C(4)	2.092(3)	Fe(1)-P(1)	2.2748(8)
P(1)-C(5)	1.787(3)	P(1)-C(2)	1.794(3)
O(1)-C(1)	1.212(3)	O(2)-C(1)	1.346(4)
O(2)-C(7)	1.444(4)	O(3)-C(6)	1.205(4)
O(4)-C(16)	1.354(3)	O(4)-C(10)	1.465(3)
C(1)-C(2)	1.456(4)	C(2)-C(3)	1.452(3)
C(1)-C(5)	1.458(4)	C(2)-C(1)	1.452(3)
C(3)-C(4)	1.439(4)	C(4)-C(9)	1.495(4)
C(5)-C(6)	1.482(3)	C(10)-C(11)	1.514(4)
C(10)-C(15)	1.531(4)	C(11)-C(12)	1.536(4)
C(12)-C(13)	1.518(5)	C(12)-C(16)	1.526(5)
C(13)-C(14)	1.522(5)	C(14)-C(15)	1.538(4)
C(15)-C(17)	1.544(4)	C(17)-C(18)	1.521(5)
C(17)-C(19)	1.540(4)	C(20)-C(21)	1.426(4)
C(20)-C(24)	1.436(4)	C(20)-C(25)	1.499(4)
C(21)-C(22)	1.430(4)	C(21)-C(26)	1.504(3)
C(22)-C(23)	1.427(4)	C(22)-C(27)	1.506(4)
C(23)-C(24)	1.439(4)	C(23)-C(28)	1.502(4)
C(24)-C(29)	1.498(4)		
C(24)-Fe(1)-C(20)	40.8(1)	C(24)-Fe(1)-C(23)	40.8(1)
C(20)-Fe(1)-C(23)	68.4(1)	C(24)-Fe(1)-C(2)	144.1(1)
C(20)-Fe(1)-C(3)	113.0(1)	C(23)-Fe(1)-C(2)	173.6(1)
C(24)-Fe(1)-C(3)	175.4(1)	C(20)-Fe(1)-C(3)	140.7(1)
C(23)-Fe(1)-C(3)	134.6(1)	C(2)-Fe(1)-C(3)	40.4(1)
C(24)-Fe(1)-C(21)	68.1(1)	C(20)-Fe(1)-C(21)	40.3(1)
C(23)-Fe(1)-C(21)	68.0(1)	C(2)-Fe(1)-C(21)	108.8(1)
C(3)-Fe(1)-C(21)	110.5(1)	C(24)-Fe(1)-C(22)	68.1(1)
C(20)-Fe(1)-C(22)	67.9(1)	C(23)-Fe(1)-C(22)	40.2(1)
C(21)-Fe(1)-C(22)	133.8(1)	C(3)-Fe(1)-C(22)	107.9(1)
C(21)-Fe(1)-C(5)	40.3(1)	C(24)-Fe(1)-C(5)	112.0(1)
C(20)-Fe(1)-C(5)	142.0(1)	C(23)-Fe(1)-C(5)	109.5(1)
C(21)-Fe(1)-C(9)	174.1(1)	C(20)-Fe(1)-C(9)	93.1(1)
C(24)-Fe(1)-C(9)	176.3(1)	C(23)-Fe(1)-C(9)	124.7(1)
C(3)-Fe(1)-C(4)	108.9(1)	C(21)-Fe(1)-C(4)	69.3(1)
C(22)-Fe(1)-C(4)	39.8(1)	C(5)-Fe(1)-C(4)	137.2(1)
C(24)-Fe(1)-C(4)	108.8(1)	C(5)-Fe(1)-C(4)	40.3(1)
C(24)-Fe(1)-P(1)	107.17(8)	C(20)-Fe(1)-P(1)	106.4(1)
C(23)-Fe(1)-P(1)	137.80(8)	C(2)-Fe(1)-P(1)	48.45(8)
C(3)-Fe(1)-P(1)	76.96(8)	C(21)-Fe(1)-P(1)	135.6(1)
C(22)-Fe(1)-P(1)	174.19(8)	C(5)-Fe(1)-P(1)	48.2(1)
C(4)-Fe(1)-P(1)	76.96(8)	C(5)-P(1)-C(2)	87.9(1)
C(5)-P(1)-Fe(1)	60.23(7)	C(2)-P(1)-Fe(1)	59.9(1)
O(1)-C(1)-C(2)	116.0(2)	C(6)-O(4)-C(10)	118.9(2)
O(1)-C(1)-C(3)	122.2(3)	C(1)-C(1)-C(2)	126.1(3)
O(1)-C(1)-C(5)	122.2(3)	C(1)-C(1)-C(3)	126.1(3)
C(3)-C(1)-P(1)	113.9(2)	C(1)-C(2)-P(1)	120.8(2)
C(3)-C(2)-Fe(1)	69.8(2)	C(1)-C(2)-Fe(1)	124.4(2)
P(1)-C(2)-Fe(1)	71.7(1)	C(4)-C(3)-C(2)	112.5(3)
C(4)-C(3)-C(8)	123.2(3)	C(2)-C(3)-C(8)	124.3(3)
C(8)-C(3)-Fe(1)	70.8(2)	C(2)-C(3)-Fe(1)	69.8(2)
C(3)-C(4)-C(9)	128.3(2)	C(3)-C(4)-C(5)	111.1(2)
C(3)-C(4)-Fe(1)	124.3(3)	C(5)-C(4)-C(9)	124.6(2)
C(9)-C(4)-Fe(1)	69.4(2)	C(5)-C(4)-Fe(1)	69.4(1)
C(4)-C(5)-P(1)	128.6(2)	C(4)-C(5)-C(6)	124.8(3)
C(4)-C(5)-Fe(1)	114.6(2)	C(6)-C(5)-P(1)	120.5(2)
P(1)-C(5)-Fe(1)	70.2(1)	C(6)-C(5)-Fe(1)	130.5(2)
O(3)-C(6)-C(5)	71.59(8)	O(3)-C(6)-O(4)	123.9(2)
C(10)-C(6)-C(5)	125.8(3)	O(4)-C(6)-C(5)	110.2(2)
C(11)-C(6)-C(5)	109.1(1)	O(4)-C(6)-C(15)	111.0(2)
C(11)-C(10)-C(15)	112.5(2)	C(10)-C(11)-C(12)	113.0(2)
C(13)-C(12)-C(11)	111.7(3)	C(12)-C(13)-C(14)	110.7(3)
C(13)-C(12)-C(16)	111.2(3)	C(10)-C(13)-C(14)	108.3(2)
C(10)-C(13)-C(17)	112.9(2)	C(14)-C(13)-C(17)	113.0(2)
C(18)-C(17)-C(19)	110.2(3)	C(18)-C(17)-C(15)	114.0(2)
C(19)-C(17)-C(15)	110.8(3)	C(21)-C(20)-C(24)	108.1(2)
C(21)-C(20)-C(25)	126.0(3)	C(24)-C(20)-C(25)	125.8(3)
C(21)-C(20)-Fe(1)	70.4(2)	C(24)-C(20)-Fe(1)	69.6(2)
C(25)-C(20)-Fe(1)	127.7(2)	C(20)-C(21)-C(22)	108.1(2)
C(20)-C(21)-C(26)	125.2(3)	C(22)-C(21)-C(26)	126.6(3)
C(20)-C(21)-Fe(1)	69.3(1)	C(22)-C(21)-Fe(1)	70.0(1)
C(26)-C(21)-Fe(1)	128.6(2)	C(23)-C(22)-C(21)	108.5(2)
C(23)-C(22)-C(27)	128.6(2)	C(21)-C(22)-Fe(1)	69.7(1)
C(27)-C(22)-Fe(1)	126.8(4)	C(22)-C(23)-C(24)	107.9(3)
C(22)-C(23)-C(28)	126.4(2)	C(24)-C(23)-C(28)	125.3(3)
C(22)-C(23)-Fe(1)	70.4(2)	C(24)-C(23)-Fe(1)	69.3(2)
C(28)-C(23)-Fe(1)	127.6(2)	C(20)-C(24)-C(23)	107.7(3)

C(20) - C(24) - C(29)	125.9(3)	C(23) - C(24) - C(29)	126.4(3)
C(20) - C(24) - Fe(1)	69.7(2)	C(23) - C(24) - Fe(1)	69.8(2)
C(29) - C(24) - Fe(1)	128.0(2)		

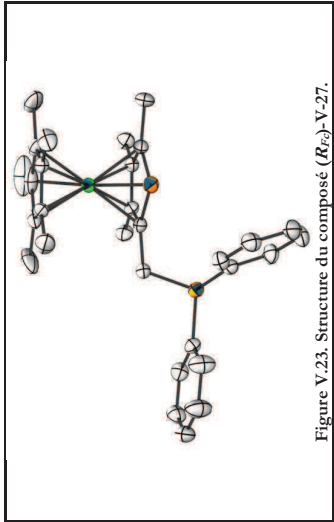


Figure V.23. Structure du composé (R12)-V-27.

Compound	ac525
Molecular formula	C ₃₀ H ₁₈ FeP ₂
Molecular weight	514.38
Crystal habit	Dark orange Block
Crystal dimensions(mm)	0.18x0.16x0.12
Crystal system	orthorhombic
Space group	C222 ₁
a(Å)	9.659(1)
b(Å)	14.412(1)
c(Å)	37.542(1)
α(°)	90.00
β(°)	90.00
γ(°)	90.00
V(Å ³)	5226.1(7)
Z	8
d(g·cm ⁻³)	1.308
F(000)	2176
μ(cm ⁻¹)	0.716
Absorption corrections	multi-scan; 0.8819 min, 0.9190 max
Diffractometer	KappaCCD
X-ray source	MoKα
λ(Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(1)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	28.70
HKL ranges	-11 13 ; -19 19 ; -50 50
Reflections measured	16304
Unique data	5797
Rint	0.0359
Reflections used	5686
Criterion	I > 2σ(I)
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	constr
Parameters refined	306
Reflections / parameter	18
wR2	0.1077
RI	0.0423
Flack's parameter	0.108(19)
Weights a, b	0.0000 ; 15.689
GoF	1.144
difference peak / hole (e Å ⁻³)	0.524(0.090) / -0.490(0.090)

Table 3. Bond lengths (Å) and angles (deg) for ae525

Fe(1) - C(21)	2.045(3)	Fe(1) - C(24)	2.057(3)
Fe(1) - C(25)	2.058(3)	Fe(1) - C(22)	2.063(3)
Fe(1) - C(23)	2.065(3)	Fe(1) - C(3)	2.072(3)
Fe(1) - C(2)	2.075(4)	Fe(1) - C(4)	2.086(3)
Fe(1) - C(1)	2.089(3)	Fe(1) - P(1)	2.292(1)
P(1) - C(1)	1.772(4)	P(1) - C(4)	1.780(3)
P(2) - C(15)	1.833(3)	P(2) - C(9)	1.845(3)
P(2) - C(5)	1.865(3)	C(1) - C(2)	1.414(5)
C(1) - C(6)	1.514(5)	C(2) - C(3)	1.433(4)
C(2) - C(8)	1.502(5)	C(3) - C(6)	1.450(3)
C(3) - C(8)	1.504(5)	C(4) - C(5)	1.450(3)
C(5) - H(5A)	0.990(4)	C(5) - H(5B)	0.990(4)
C(6) - H(6A)	0.9800	C(6) - H(6B)	0.9800
C(6) - H(6C)	0.9800	C(7) - H(7A)	0.9800
C(7) - H(7B)	0.9800	C(7) - H(7C)	0.9800
C(8) - H(8A)	0.9800	C(8) - H(8B)	0.9800
C(8) - H(8C)	0.9800	C(9) - C(14)	1.374(5)
C(9) - C(10)	1.402(5)	C(10) - C(11)	1.387(6)
C(10) - H(10)	0.9500	C(11) - C(12)	1.384(6)
C(11) - H(11)	0.9500	C(12) - C(13)	1.389(5)
C(12) - H(12)	0.9500	C(13) - C(14)	1.389(5)
C(13) - H(13)	0.9500	C(14) - H(14)	0.9500
C(15) - C(20)	1.381(5)	C(15) - C(16)	1.403(5)
C(15) - C(17)	1.382(5)	C(16) - H(16)	0.9500
C(16) - H(17)	1.324(5)	C(17) - H(17)	0.9500
C(18) - C(19)	1.383(6)	C(18) - H(18)	0.9500
C(19) - C(20)	1.383(5)	C(19) - H(19)	0.9500
C(20) - H(20)	0.9500	C(21) - C(25)	1.411(5)
C(21) - C(22)	1.424(4)	C(21) - C(26)	1.509(5)
C(22) - C(23)	1.420(5)	C(22) - C(27)	1.492(5)
C(23) - C(24)	1.426(6)	C(23) - C(28)	1.500(5)
C(24) - C(25)	1.415(6)	C(24) - C(29)	1.512(5)
C(25) - C(30)	1.503(5)	C(26) - H(26A)	0.9800
C(26) - H(26B)	0.9800	C(26) - H(26C)	0.9800
C(27) - H(27A)	0.9800	C(27) - H(27B)	0.9800
C(27) - H(27C)	0.9800	C(28) - H(28A)	0.9800
C(28) - H(28B)	0.9800	C(28) - H(28C)	0.9800
C(29) - H(29A)	0.9800	C(29) - H(29B)	0.9800
C(29) - H(29C)	0.9800	C(30) - H(30A)	0.9800
C(30) - H(30B)	0.9800	C(30) - H(30C)	0.9800

C(21) - Fe(1) - C(24)	67.5(2)	C(21) - Fe(1) - C(25)	40.2(2)
C(24) - Fe(1) - C(25)	67.6(2)	C(21) - Fe(1) - C(22)	40.6(1)
C(24) - Fe(1) - C(2)	68.0(1)	C(25) - Fe(1) - C(22)	67.9(1)
C(21) - Fe(1) - C(23)	68.2(1)	C(24) - Fe(1) - C(23)	40.5(2)
C(22) - Fe(1) - C(3)	135.9(1)	C(22) - Fe(1) - C(23)	40.2(1)
C(21) - Fe(1) - C(3)	109.3(1)	C(22) - Fe(1) - C(3)	112.0(2)
C(22) - Fe(1) - C(3)	141.5(2)	C(21) - Fe(1) - C(2)	176.4(1)
C(23) - Fe(1) - C(3)	108.9(2)	C(25) - Fe(1) - C(2)	174.3(2)
C(24) - Fe(1) - C(2)	133.4(1)	C(23) - Fe(1) - C(2)	134.2(2)
C(21) - Fe(1) - C(4)	40.4(1)	C(25) - Fe(1) - C(4)	109.8(1)
C(25) - Fe(1) - C(4)	139.3(2)	C(21) - Fe(1) - C(4)	110.3(1)
C(22) - Fe(1) - C(4)	137.9(1)	C(23) - Fe(1) - C(4)	177.8(1)
C(3) - Fe(1) - C(4)	40.2(1)	C(2) - Fe(1) - C(4)	69.8(1)
C(21) - Fe(1) - C(1)	146.0(1)	C(24) - Fe(1) - C(1)	132.4(2)
C(25) - Fe(1) - C(1)	171.9(2)	C(22) - Fe(1) - C(1)	114.0(1)
C(23) - Fe(1) - C(1)	107.9(1)	C(3) - Fe(1) - C(1)	69.1(1)
C(2) - Fe(1) - C(1)	39.7(1)	C(4) - Fe(1) - C(1)	73.8(1)
C(21) - Fe(1) - P(1)	108.8(1)	C(24) - Fe(1) - P(1)	172.5(1)
C(25) - Fe(1) - P(1)	140.4(1)	C(22) - Fe(1) - P(1)	105.3(1)
C(23) - Fe(1) - P(1)	132.4(1)	C(3) - Fe(1) - P(1)	75.3(1)
C(2) - Fe(1) - P(1)	75.3(1)	C(4) - Fe(1) - P(1)	47.7(1)
C(1) - Fe(1) - P(1)	46.5(1)	C(15) - P(1) - C(4)	69.8(2)
C(15) - P(2) - C(9)	103.4(2)	C(15) - P(2) - Fe(1)	101.8(2)
C(9) - P(2) - C(5)	100.6(2)	C(2) - C(1) - C(6)	124.2(3)
C(2) - C(1) - P(1)	113.5(2)	C(6) - C(1) - P(1)	122.2(3)
C(2) - C(1) - Fe(1)	69.5(2)	C(6) - C(1) - Fe(1)	129.5(2)
P(1) - C(1) - Fe(1)	72.3(1)	C(1) - C(2) - C(3)	111.9(3)
C(1) - C(2) - C(7)	123.9(3)	C(3) - C(2) - C(7)	124.1(3)
C(1) - C(2) - Fe(1)	70.7(2)	C(3) - C(2) - Fe(1)	69.7(2)
C(7) - C(2) - Fe(1)	129.4(2)	C(4) - C(3) - C(2)	112.5(3)
C(4) - C(3) - C(8)	124.2(3)	C(2) - C(3) - C(8)	123.3(3)
C(4) - C(3) - Fe(1)	70.4(2)	C(2) - C(3) - Fe(1)	69.9(2)
C(8) - C(3) - Fe(1)	128.8(2)	C(3) - C(4) - C(5)	125.1(3)
C(3) - C(4) - P(1)	112.3(2)	C(5) - C(4) - P(1)	122.5(3)
P(1) - C(4) - Fe(1)	92.9(2)	C(5) - C(4) - Fe(1)	129.8(2)
C(4) - C(5) - H(5A)	109.7	P(2) - C(5) - H(5A)	109.7
C(4) - C(5) - H(5B)	109.7	P(2) - C(5) - H(5B)	109.7
H(5A) - C(5) - H(5B)	108.2	P(2) - C(5) - H(5C)	109.5
C(1) - C(6) - H(6B)	109.5	H(6A) - C(6) - H(6B)	109.5
C(1) - C(6) - H(6C)	109.5	H(6A) - C(6) - H(6C)	109.5

H(6B) - C(6) - H(6C)	109.5	C(2) - C(7) - H(7A)	109.5
C(2) - C(7) - H(7B)	109.5	H(7A) - C(7) - H(7B)	109.5
C(2) - C(7) - H(7C)	109.5	H(7A) - C(7) - H(7C)	109.5
H(7B) - C(7) - H(7C)	109.5	C(3) - C(8) - H(8A)	109.5
C(3) - C(8) - H(8B)	109.5	H(8A) - C(8) - H(8B)	109.5
C(3) - C(8) - H(8C)	109.5	H(8A) - C(8) - H(8C)	109.5
H(8B) - C(8) - H(8C)	109.5	C(14) - C(9) - C(10)	117.6(3)
C(14) - C(9) - P(2)	125.7(3)	C(10) - C(9) - P(2)	119.5
C(11) - C(10) - H(10)	116.8(3)	C(11) - C(10) - H(10)	120.9(4)
C(9) - C(10) - H(10)	119.5	C(12) - C(11) - C(10)	119.8
C(12) - C(11) - H(11)	119.8	C(10) - C(11) - H(11)	120.5(4)
C(13) - C(12) - H(12)	118.5(4)	C(11) - C(12) - H(12)	120.2
C(13) - C(12) - H(13)	120.0	C(12) - C(13) - H(13)	120.0
C(14) - C(13) - H(13)	122.0	C(13) - C(14) - H(14)	119.0
C(9) - C(14) - H(14)	122.0(4)	C(20) - C(15) - C(16)	117.8(3)
C(20) - C(15) - P(2)	126.2(3)	C(16) - C(15) - P(2)	116.0(3)
C(17) - C(16) - H(16)	120.2(4)	C(17) - C(16) - H(16)	119.9
C(15) - C(16) - H(16)	119.9	C(18) - C(17) - C(16)	120.8(4)
C(18) - C(17) - H(17)	119.6	C(16) - C(17) - H(17)	119.6
C(17) - C(18) - H(18)	119.6(4)	C(17) - C(18) - H(18)	120.2
C(19) - C(18) - H(18)	120.2	C(18) - C(19) - C(20)	119.9(4)
C(18) - C(19) - H(19)	120.0	C(20) - C(19) - H(19)	120.0
C(15) - C(20) - C(19)	121.6(4)	C(15) - C(20) - H(20)	119.2
C(19) - C(20) - H(20)	119.2	C(25) - C(21) - C(22)	108.7(3)
C(25) - C(21) - Fe(1)	725.1(4)	C(22) - C(21) - Fe(1)	725.1(4)
C(23) - C(22) - Fe(1)	127.4(3)	C(21) - C(22) - C(21)	107.8(3)
C(23) - C(22) - C(27)	126.2(3)	C(21) - C(22) - C(27)	136.0(4)
C(21) - C(22) - Fe(1)	69.9(2)	C(21) - C(23) - Fe(1)	69.0(2)
C(22) - C(23) - Fe(1)	127.3(2)	C(22) - C(23) - C(24)	107.2(3)
C(22) - C(23) - C(28)	125.9(4)	C(24) - C(23) - C(28)	136.8(4)
C(22) - C(23) - Fe(1)	69.8(2)	C(24) - C(23) - Fe(1)	69.5(2)
C(28) - C(23) - Fe(1)	128.0(3)	C(25) - C(24) - C(23)	108.8(3)
C(28) - C(23) - C(29)	126.4(5)	C(23) - C(24) - C(29)	124.7(5)
C(25) - C(24) - Fe(1)	69.9(2)	C(23) - C(24) - Fe(1)	70.1(2)
C(29) - C(24) - Fe(1)	127.6(3)	C(21) - C(25) - C(24)	107.4(3)
C(21) - C(25) - C(30)	126.2(4)	C(24) - C(25) - C(30)	126.3(4)
C(21) - C(25) - Fe(1)	69.4(2)	C(24) - C(25) - Fe(1)	69.8(2)
C(30) - C(26) - H(26A)	109.5	C(30) - C(26) - H(26B)	109.5
C(31) - C(26) - H(26B)	109.5	H(26A) - C(26) - H(26B)	109.5
C(22) - C(27) - H(27A)	109.5	H(27A) - C(27) - H(27B)	109.5
C(22) - C(27) - H(27C)	109.5	H(27B) - C(27) - H(27C)	109.5
C(23) - C(28) - H(28B)	109.5	H(28A) - C(28) - H(28B)	109.5
H(28B) - C(28) - H(28C)	109.5	C(24) - C(29) - H(29A)	109.5
C(24) - C(29) - H(29B)	109.5	H(29A) - C(29) - H(29B)	109.5
C(24) - C(29) - H(29C)	109.5	H(29B) - C(29) - H(29C)	109.5
C(25) - C(30) - H(30B)	109.5	C(25) - C(30) - H(30A)	109.5
H(30A) - C(30) - H(30C)	109.5	H(30A) - C(30) - H(30C)	109.5
H(30B) - C(30) - H(30C)	109.5		

Annexe

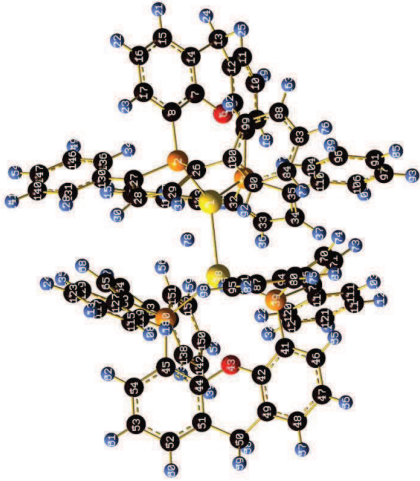
Données Théoriques

ANNEXES

DONNEES THEORIQUES

Partie II. Chapitre II. III.

Optimized geometry, three lower frequencies, energy for complex II-16



Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	79	0	-1.419802	0.103209	0.093680
2	15	0	-2.762775	1.691022	-1.324392
3	15	0	-2.454607	-1.660256	1.267109
4	6	0	-4.258891	-1.879182	1.401633
5	6	0	-5.140945	-1.230997	0.533845
6	8	0	-4.596422	-0.461993	-0.507445
7	6	0	-5.314152	0.683443	-0.884845
8	6	0	-4.578934	1.781448	-1.344458
9	6	0	-4.800788	-2.675220	2.424389
10	6	0	-6.180340	-2.776881	2.580742
11	12	0	-7.038176	-2.084216	1.721988
12	6	0	-6.526559	-1.308965	0.683677
13	6	0	-7.398517	-0.563697	-0.311339
14	6	0	-6.704683	0.698866	-0.789575
15	6	0	-7.377163	1.860042	-1.169340
16	6	0	-6.670950	2.967751	-1.647417
17	6	0	-5.280444	2.932666	-1.738084
18	1	0	-4.131727	-3.192852	3.103803
19	1	0	-6.589405	-3.386314	3.378639
20	1	0	-8.113128	-2.152011	1.855800
21	1	0	-8.459676	1.896482	-1.077842
22	1	0	-7.206455	3.862352	-1.944764
23	1	0	-4.729490	3.796764	-2.093589
24	1	0	-8.362313	-0.315238	0.145755
25	1	0	-7.592083	-1.215985	-1.177972
26	6	0	-2.134134	1.542856	-3.024819
27	6	0	-2.135969	3.383642	-1.147615

28	6	0	-1.295937	3.620791	-2.054523
29	6	0	-1.302068	2.609046	-3.242859
30	1	0	-0.655084	4.492459	-2.281786
31	1	0	-0.709140	2.716228	-4.145167
32	6	0	-1.864460	-1.709628	2.989515
33	6	0	-1.094294	-2.825913	3.143693
34	6	0	-1.049265	-3.716541	1.996026
35	6	0	-1.782793	-3.317861	0.914213
36	1	0	-0.519486	-3.031882	4.040201
37	1	0	-0.434840	-4.609978	2.004697
38	79	0	1.394780	0.096976	-0.139021
39	15	0	2.502109	-1.734792	-1.122168
40	15	0	2.704907	1.833594	1.153459
41	6	0	4.314270	-1.908406	-1.225841
42	6	0	5.169155	-1.187445	-0.389301
43	8	0	4.597042	-0.355564	0.589489
44	6	0	5.282786	0.841258	0.859930
45	6	0	4.518462	1.964735	1.188536
46	6	0	4.890162	-2.761499	-2.182470
47	6	0	6.274021	-2.847585	-2.307667
48	6	0	7.104021	-2.083094	-1.483328
49	6	0	6.558703	-1.243489	-0.509713
50	6	0	7.393869	-0.416850	0.446702
51	6	0	6.674242	0.875366	0.786814
52	6	0	7.318641	2.082535	1.055867
53	6	0	6.582155	3.218795	1.403577
54	6	0	5.191078	3.164672	1.472511
55	1	0	4.244007	-3.337026	-2.836815
56	1	0	6.707781	-3.501860	-3.055450
57	1	0	8.182257	-2.140330	-1.593628
58	1	0	7.558553	-0.990592	1.372756
59	1	0	8.371868	-0.201062	0.003869
60	1	0	8.401415	2.133345	0.999376
61	1	0	7.094587	4.150525	1.615244
62	1	0	4.617634	4.049592	1.726625
63	6	0	2.068703	1.853163	2.856331
64	6	0	1.218904	2.921517	2.960631
65	6	0	1.203570	3.822286	1.823700
66	6	0	2.053724	3.489121	0.800561
67	6	0	0.620753	3.113156	3.845504
68	1	0	0.550119	4.688017	1.807033
69	6	0	1.922081	-2.009035	-2.826987
70	6	0	1.205209	-3.170866	-2.850052
71	6	0	1.193597	-3.923674	-1.606883
72	6	0	1.900439	-3.367338	-0.578405
73	1	0	0.622553	-4.840921	-1.515110
74	1	0	0.647010	-3.507267	-3.717121
75	1	0	2.692686	-1.248202	-7.331199
76	1	0	-2.999191	-2.429133	-6.529252
77	1	0	-0.722753	-1.448393	-6.275742
78	1	0	-0.011331	1.150436	-0.071743
79	6	0	-2.318271	-1.092652	5.353964
80	6	0	2.576911	-0.817586	-6.342071
81	1	0	2.271061	-2.723223	-5.391468
82	1	0	2.894794	1.207342	-7.012694
83	6	0	-2.818433	-1.646730	-5.799389
84	6	0	-1.544127	-1.091275	-5.664475
85	1	0	-2.499681	-6.000071	-3.675435
86	6	0	2.328777	-1.648310	-5.252221
87	6	0	2.697374	0.562731	-6.163241
88	6	0	-3.862967	-1.180169	-4.997616
89	1	0	-2.802444	-3.523108	-3.610916
90	6	0	-1.313522	-0.072386	-4.742284
91	6	0	-2.355526	-5.453869	-2.749338
92	1	0	-0.315219	0.335241	-4.627893
93	1	0	-1.900114	-7.216487	-1.593556
94	6	0	2.186350	-1.113861	-3.956293
95	6	0	2.569999	1.104286	-4.862780
96	6	0	-2.532890	-4.069734	-2.713793
97	6	0	-2.011696	-6.137100	-1.578662
98	1	0	2.656017	2.175144	-4.732138
99	6	0	-3.638758	-0.160490	-4.074232
100	6	0	-2.361479	0.413920	-3.939472
101	6	0	2.319831	0.276976	-3.789350
102	1	0	-4.464478	0.222969	-3.485421
103	1	0	1.748008	-5.964857	0.164865
104	6	0	-2.355009	-3.370188	-1.521731

105	1	0	0	2.191007	0.713778	-2.803038
106	6	0	0	-1.836426	-5.442001	-0.385288
107	1	0	0	-2.480894	-2.291532	-1.519756
108	1	0	0	4.001320	3.943442	-3.391662
109	1	0	0	-1.603780	-5.982695	0.526174
110	6	0	0	-1.990228	-4.041285	-0.340013
111	6	0	0	1.986781	-5.303317	0.990936
112	1	0	0	2.070518	-6.896225	2.428626
113	1	0	0	3.120163	6.251906	-3.681737
114	6	0	0	2.130936	-3.920729	0.755140
115	6	0	0	3.382234	4.391873	-2.621385
116	6	0	0	2.175905	-5.828353	2.266246
117	6	0	0	2.892782	5.688347	-2.783532
118	1	0	0	3.495400	2.667748	-1.349961
119	6	0	0	3.096955	3.671794	-1.463468
120	6	0	0	2.506010	-3.094619	1.830661
121	6	0	0	2.522430	-4.990485	3.331063
122	1	0	0	2.638421	-2.027510	1.676862
123	6	0	0	2.125026	6.263664	-1.764878
124	1	0	0	1.760437	7.280179	-1.874472
125	1	0	0	2.673422	-5.404781	4.322165
126	6	0	0	2.693795	-3.623473	3.105986
127	6	0	0	2.318601	4.233985	-0.432218
128	1	0	0	-1.338969	5.956366	-0.793251
129	6	0	0	1.846595	5.551306	-0.603806
130	6	0	0	-2.401432	4.251463	0.002164
131	6	0	0	-1.918071	5.575582	0.039718
132	1	0	0	2.964407	-2.957915	3.918319
133	1	0	0	4.433249	0.675942	3.489231
134	1	0	0	-3.592967	2.797056	1.072971
135	1	0	0	1.276075	6.022792	0.188644
136	6	0	0	-3.186797	3.804433	1.083028
137	1	0	0	-2.197055	0.986026	2.659336
138	6	0	0	3.610384	0.323556	4.100863
139	1	0	0	4.860475	-0.951288	5.296369
140	6	0	0	-2.193675	6.406319	1.121836
141	1	0	0	-1.819419	7.425011	1.125899
142	6	0	0	3.852266	-0.586534	5.128429
143	6	0	0	-2.1770072	-0.701917	4.008424
144	6	0	0	2.316129	0.832114	3.886240
145	6	0	0	-2.330993	0.659318	3.686501
146	6	0	0	-3.470083	4.643202	2.159047
147	6	0	0	-2.970160	5.945551	2.168872
148	1	0	0	-2.238636	-2.143911	5.612212
149	1	0	0	-4.095483	4.281899	2.969043
150	6	0	0	2.808967	-1.007296	5.956696
151	6	0	0	1.270304	0.391672	4.717498
152	1	0	0	3.002531	-1.703683	6.766069
153	6	0	0	-2.612431	1.596119	4.678369
154	1	0	0	-3.195403	6.600304	3.023501
155	1	0	0	-2.717800	2.641384	4.408137
156	1	0	0	0.261196	0.748617	4.543307
157	6	0	0	1.518612	-0.517221	5.743817
158	6	0	0	-2.598010	-0.151598	6.342011
159	1	0	0	0.698420	-0.839301	6.375881
160	6	0	0	-2.744682	1.197316	6.009712
161	1	0	0	-2.717056	-0.472279	7.371672
162	1	0	0	-2.965675	1.927695	6.780282
163	1	0	0	-4.859005	-1.597052	-5.105758

1						
A						
2						
A						
3						
A						
Frequencies	--	-9.7650		9.2994		11.3063
Red. masses	--	6.6812		6.9876		6.1567
Frc consts	--	0.0004		0.0004		0.0005
IR Inten	--	0.0523		0.0334		0.0750

E(RB+HF-PW91)=-5234.80066 ua

Partie II. Chapitre II. V.

1. Energies and three lower frequencies

Energies are given in hartrees.

Compound	E	ZPC	G	E _{FCM}	1	2	3
MeOH	-115,675870	0,051849	-115,646736	-115,6853641	339,968	1077,497	1117,751
Me ₃ SiH	-409,771623	0,119962	-409,681959	-409,7737082	145,128	156,656	161,326
Me ₃ SiF.BF ₃	-833,503379	0,127300	-833,420749	-833,5119606	6,657	23,012	28,696
Me ₃ SiOTf	-1370,388051	0,141671	-1370,290487	-1370,400423	24,707	35,898	46,703
HF.BF ₃	-424,864108	0,023057	-424,872646	-424,8774274	79,942	94,307	100,485
HOtF	-961,7624451	0,039001	-961,7790294	-961,7790294	54,859	180,376	182,549
Me ₃ SiOMe	-524,180294	0,154591	-524,180294	-524,3062216	67,200	100,493	126,681
H ₂	-1,177757	0,010119	-1,179128	-1,1781129	4441,621	-	-
III-BF ₄	-2127,493823	0,325355	-2127,230507	-2127,537907	23,780	24,439	29,378
TS _{III-BF4-IV}	-2537,231492	0,444275	-2536,861529	-2537,264035	-133,684	9,534	13,126
IV	-1703,758251	0,316267	-1703,497158	-1703,778876	21,033	27,182	38,154
II-BF ₄	-3831,287663	0,642374	-3830,741135	-3831,343956	9,050	13,212	15,584
V-BF ₄	-4256,164894	0,666642	-4255,610052	-4256,221712	2,328	10,356	11,055
TS _{V-BF4-VI}	-4256,158762	0,663524	-4255,601537	-4256,221643	-508,81	7,871	11,499
VI-BF ₄	-4255,003250	0,651693	-4254,455742	-4255,076920	11,043	12,402	16,555
TS _{II-OTF-Me3SiH-VII}	-4777,862909	0,773465	-4777,201084	-4777,898009	-232,977	6,218	10,830
VII	-3406,348222	0,618778	-3405,820823	-3406,381730	4,588	8,978	10,413
III-OTf	-2664,370787	0,338522	-2664,099907	-2664,410553	10,483	12,215	19,900
TS _{III-OTf-IV}	-3074,114839	0,457616	-3073,735645	-3074,144832	-116,786	9,618	12,091
II-OTf	-4368,163172	0,655865	-4367,606767	-4368,212533	9,837	14,148	15,663
TS _{II-OTf-VII}	-4368,130942	0,651815	-4367,579337	-4368,171823	-876,765	8,594	13,434

2. Optimized geometries

Optimized geometry of methanol



Center		Atomic		Coordinates (Angstroms)		
Number	Type	Number	Type	X	Y	Z
1	8	0	0	-0.009688	0.016780	-0.003370
2	6	0	0	0.010085	-0.017468	1.406006
3	1	0	0	1.031911	-0.000131	1.816980
4	1	0	0	-0.506155	0.860150	1.754435
5	1	0	0	-0.515842	-0.893726	1.816980
6	1	0	0	0.444237	-0.769442	-0.321032

Optimized geometry of triméthylsilane



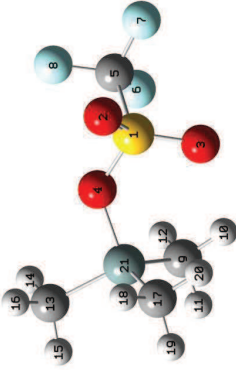
Center		Atomic		Coordinates (Angstroms)		
Number	Type	Number	Type	X	Y	Z
1	14	0	0	-0.000543	-0.001284	0.001033
2	6	0	0	0.000006	-0.000084	1.891095
3	1	0	0	1.022022	0.001306	2.287742
4	1	0	0	-0.511506	0.884831	2.287431
5	1	0	0	-0.510322	-0.885942	2.288450
6	6	0	0	-1.770327	0.040325	-0.661907
7	1	0	0	-2.307375	0.927029	-0.305246
8	1	0	0	-1.782358	0.062942	-1.757874
9	1	0	0	-2.335803	-0.843031	-0.340819
10	6	0	0	0.919674	-1.513304	-0.662108
11	1	0	0	0.945629	-1.512800	-1.758102
12	1	0	0	1.956007	-1.535528	-0.305223
13	1	0	0	0.436573	-2.444168	-0.340793
14	1	0	0	0.709565	1.228635	-0.472346

Optimized geometry of Me₃SiF.BF₃



Center		Atomic		Coordinates (Angstroms)		
Number	Type	Number	Type	X	Y	Z
1	14	0	0	-0.517767	-0.027072	-1.411965
2	9	0	0	-0.538987	-0.049226	0.252789
3	5	0	0	0.777510	0.039449	2.154665
4	9	0	0	-0.249139	-0.206589	2.950433
5	6	0	0	0.407399	1.524748	-1.904717
6	6	0	0	-2.316413	0.008804	-1.933805
7	6	0	0	0.357979	-1.594509	-1.943425
8	9	0	0	1.556225	-0.956149	1.753048
9	9	0	0	1.155924	1.290323	1.932981
10	1	0	0	1.432559	1.515675	-1.517731
11	1	0	0	0.461729	1.617900	-2.996339
12	1	0	0	-0.089327	2.420964	-1.516135
13	1	0	0	-2.407232	0.021157	-3.027016
14	1	0	0	-2.853222	-0.871969	-1.563564
15	1	0	0	-2.822569	0.899920	-1.545866
16	1	0	0	1.377234	-1.632363	-1.542628
17	1	0	0	-0.175032	-2.483914	-1.588839
18	1	0	0	0.423562	-1.656289	-3.036650

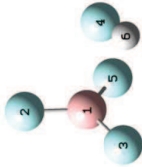
Optimized geometry of Me₃SiOTf



Center		Atomic		Coordinates (Angstroms)		
Number	Type	Number	Type	X	Y	Z
1	16	0	0	0.768022	0.803002	-0.024771
2	8	0	0	1.197139	1.806215	-0.979419
3	8	0	0	0.515743	1.146516	1.368100
4	8	0	0	-0.427907	-0.036986	-0.620771
5	6	0	0	2.056341	-0.536580	-0.032864
6	9	0	0	1.658758	-1.549347	0.735360
7	9	0	0	3.185394	-0.029887	0.451417
8	9	0	0	2.256900	-0.972784	-1.271396
9	6	0	0	-2.008098	-1.182853	1.570288
10	1	0	0	-1.450335	-0.643927	2.343008
11	1	0	0	-3.021650	-1.367603	1.947579

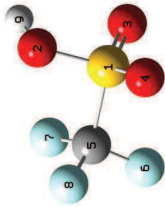
12	1	0	-1.525848	-2.154259	1.414691
13	6	0	-2.873463	-1.130285	-1.428073
14	1	0	-2.382304	-2.095969	-1.552099
15	1	0	-3.951576	-1.322343	-1.211948
16	1	0	-2.816771	-0.584412	-2.360594
17	6	0	-2.766614	1.524961	0.212979
18	1	0	-2.699867	2.107946	-0.712454
19	1	0	-3.823324	1.473817	0.501895
20	1	0	-2.229006	2.066699	0.998437
21	14	0	-2.074624	-0.197387	-0.017706

Optimized geometry of HF.BF3



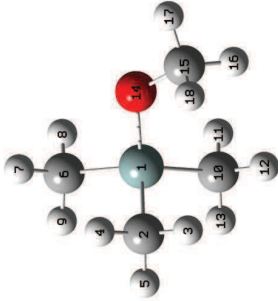
Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	5	0	0.018957	0.130771	-0.015411
2	9	0	0.092449	0.259754	1.303028
3	9	0	1.120013	-0.063587	-0.716811
4	9	0	0.176292	2.625926	-0.183304
5	9	0	-1.162549	0.081084	-0.602006
6	1	0	0.245786	3.037672	0.644048

Optimized geometry of HOTf



Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	16	0	-0.007580	0.015982	0.024568
2	8	0	0.039055	-0.060876	1.641973
3	8	0	1.353744	0.038965	-0.480623
4	8	0	-1.015145	-0.914315	-0.425456
5	6	0	-0.703676	1.732534	-0.171288
6	9	0	-0.775919	2.006390	-1.466644
7	9	0	0.107887	2.600532	0.429339
8	9	0	-1.908777	1.794152	0.375342
9	1	0	0.945845	0.127501	1.956870

Optimized geometry of trimethylmethoxy silane



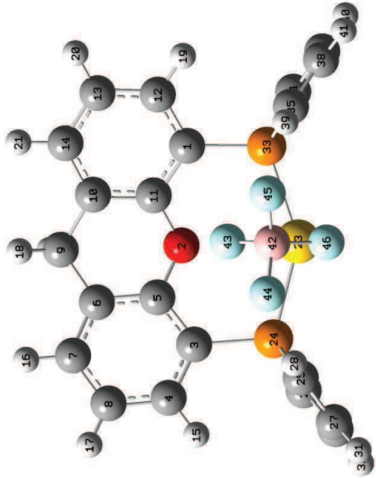
Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	14	0	0.012208	-0.005028	-0.001379
2	6	0	0.015737	-0.013281	1.885074
3	1	0	1.031697	-0.009716	2.297539
4	1	0	-0.510315	0.860850	2.285973
5	1	0	-0.487406	-0.909354	2.269186
6	6	0	-1.742792	0.029874	-0.664357
7	1	0	-2.277826	0.919294	-0.313245
8	1	0	-1.745634	0.050947	-1.759891
9	1	0	-2.309196	-0.852395	-0.343269
10	6	0	0.935607	-1.521304	-0.640633
11	1	0	0.948921	-1.543197	-1.736540
12	1	0	1.975318	-1.552395	-0.293597
13	1	0	0.451027	-2.443270	-0.295878
14	8	0	0.713662	1.400135	-0.585491
15	6	0	2.046861	1.775778	-0.328941
16	1	0	2.765002	1.029729	-0.699925
17	1	0	2.242677	2.721160	-0.846201
18	1	0	2.233059	1.930167	0.744127

Optimized geometry of dihydrogen



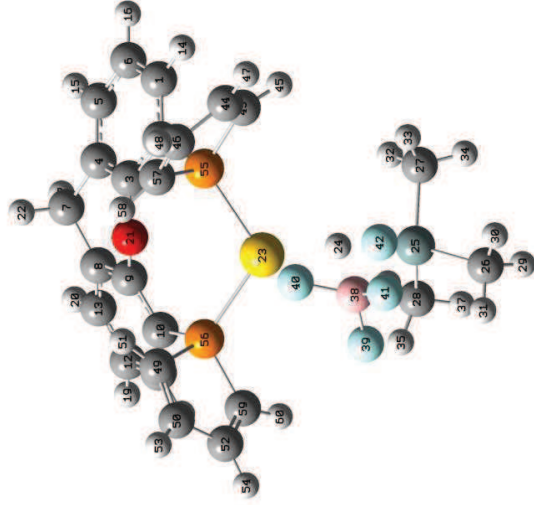
Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	1	0	0.000000	0.000000	0.372005
2	1	0	0.000000	0.000000	-0.372005

Optimized geometry of III-BF₄



Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-0.012533	0.000338	-0.003150
2	8	0	0.017527	0.004201	2.387174
3	6	0	1.295249	0.001191	4.407585
4	6	0	1.739344	0.701107	5.537717
5	6	0	0.500778	0.686710	3.475818
6	6	0	0.168431	2.033906	3.640702
7	6	0	0.647121	2.704234	4.763433
8	6	0	1.419962	2.042310	5.716638
9	6	0	-0.720827	2.678803	2.605603
10	6	0	-0.543458	2.032458	1.253272
11	6	0	-0.172561	0.686051	1.210565
12	6	0	-0.259215	0.698638	-1.192841
13	6	0	-0.629051	2.038687	-1.169096
14	6	0	-0.757670	2.701368	0.050827
15	1	0	0.362859	0.189372	6.266007
16	1	0	0.404169	3.756227	4.895449
17	1	0	1.783757	2.574703	6.590411
18	1	0	-0.515648	3.753495	2.543605
19	1	0	-0.132319	0.186770	-2.143082
20	1	0	-0.803263	2.569835	-2.100137
21	1	0	-1.035880	3.752710	0.072021
22	1	0	-1.772978	2.582850	2.919735
23	79	0	1.849852	-2.363558	1.995650
24	15	0	1.345535	-1.731256	4.172625
25	6	0	3.594736	-1.839043	4.613469
26	6	0	1.338742	-2.710312	5.600773
27	6	0	3.717277	-2.665564	5.673462
28	1	0	4.383598	-1.385589	4.021874
29	6	0	2.449048	-3.155650	6.230435
30	1	0	0.313790	-2.960305	5.847181
31	1	0	4.674546	-2.971781	6.087979
32	1	0	2.426303	-3.833686	7.080308
33	15	0	0.589745	-1.728910	-0.106569
34	6	0	-0.604703	-2.709168	-1.040029
35	6	0	1.827049	-1.831329	-1.413986
36	6	0	-0.004265	-3.149561	-2.169356
37	1	0	-1.601840	-2.961544	-0.699705
38	6	0	1.363991	-2.657561	-2.376480
39	1	0	2.809912	-1.377582	-1.335411
40	1	0	-0.477761	-3.826575	-2.875579
41	1	0	1.950937	-2.960202	-3.239766
42	5	0	4.292495	-0.714040	1.120952
43	9	0	3.061763	-0.050455	1.421073
44	9	0	5.259620	-0.331412	2.055729
45	9	0	4.671011	-0.404467	-0.188900
46	9	0	4.058674	-2.114500	1.228841

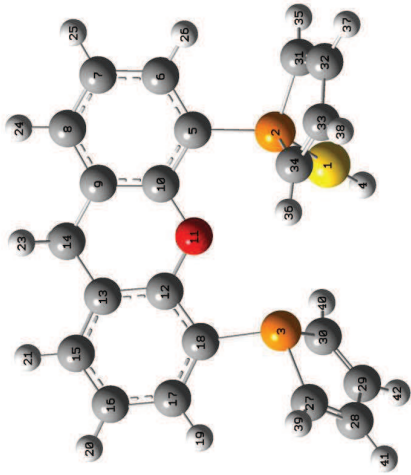
Optimized geometry of TSm-BF₄-IV



Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	0.006705	-0.002935	-0.008091
2	6	0	0.011750	-0.005149	1.392917
3	6	0	1.253418	0.005235	2.038837
4	6	0	2.465350	0.046365	1.350303
5	6	0	2.423923	0.071902	-0.043666
6	6	0	1.204725	0.037318	-0.719177
7	6	0	3.738499	0.045453	2.162571
8	6	0	3.516988	0.740110	3.485138
9	6	0	2.246809	0.663408	4.055966
10	6	0	1.925599	1.265917	5.277467
11	6	0	2.945369	1.941775	5.959749
12	6	0	4.223982	2.029075	5.411955
13	6	0	4.502928	1.441923	4.178381
14	1	0	-0.941103	-0.023953	-0.536975
15	1	0	3.356075	0.110207	-0.602827
16	1	0	1.185962	0.046073	-1.805257
17	1	0	4.551916	0.524825	1.606535
18	1	0	2.728257	2.407247	6.916100
19	1	0	5.003806	2.563100	5.947318
20	1	0	5.499801	1.520633	3.750442
21	8	0	1.242627	-0.028891	3.415353
22	1	0	4.056214	-0.594158	2.343759
23	79	0	-1.412980	1.740330	4.184037
24	1	0	-2.404252	3.148847	4.005344
25	14	0	-3.649155	4.408105	4.107165
26	6	0	-5.206719	5.221200	4.818791
27	6	0	-3.730752	4.533709	2.226412
28	0	0	-2.263489	5.435634	4.912797
29	1	0	-5.165265	6.303943	4.368332
30	1	0	-6.123759	4.828111	4.368332
31	1	0	-5.276223	5.066447	5.901307
32	1	0	-2.737901	4.440045	1.773890
33	1	0	-4.370147	3.740864	1.822197
34	1	0	-4.165623	5.497076	1.821902
35	1	0	-2.099146	5.080452	5.937015
36	1	0	-1.322018	5.330796	4.362344

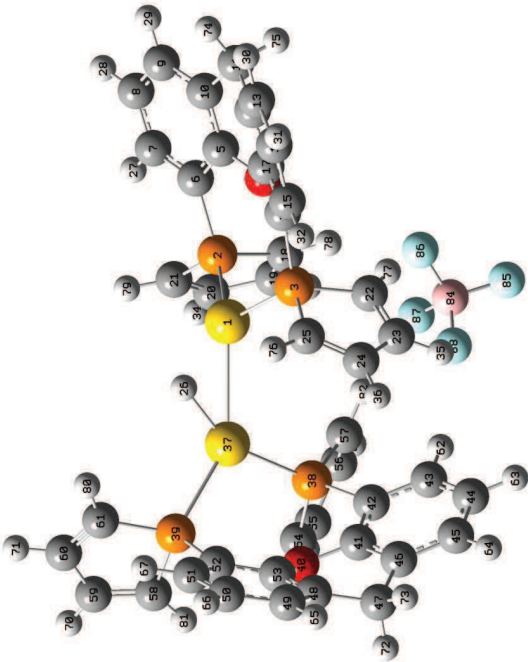
37	1	0	-2.545103	6.495964	4.965446
38	5	0	-4.634726	1.922587	5.788801
39	9	0	-3.852432	2.711824	6.696165
40	9	0	-4.001997	0.725941	5.525941
41	9	0	-5.970310	1.795360	6.053072
42	9	0	-4.553445	2.718062	4.447490
43	6	0	-2.917114	0.161153	1.279552
44	6	0	-3.708329	-0.918811	1.488870
45	1	0	-3.176105	1.028035	0.682931
46	6	0	-3.154391	-1.915522	2.402406
47	1	0	-4.693163	-1.038634	1.044685
48	1	0	-3.694311	-2.826021	2.648896
49	6	0	-0.060497	-0.335293	6.752367
50	6	0	-0.357656	-0.058793	8.042103
51	1	0	-0.073462	-1.313137	6.286749
52	6	0	-0.282887	1.359198	8.394934
53	1	0	-0.647094	-0.812392	8.769960
54	1	0	-0.548671	1.713187	9.387518
55	15	0	-1.513696	0.078324	2.400537
56	15	0	0.191964	1.217475	5.863282
57	6	0	-1.945112	-1.594968	2.918656
58	1	0	-1.375691	-2.183823	3.627219
59	6	0	0.095708	2.175165	7.585314
60	1	0	0.157467	3.256290	7.432528

Optimized geometry of IV



Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	79	0	1.792480	-1.251238	-1.095511
2	15	0	1.891917	0.270194	0.688989
3	15	0	-2.130545	-1.516872	0.924713
4	1	0	1.762573	-2.263647	-2.350062
5	6	0	1.237895	1.943795	0.338075
6	6	0	2.063976	3.071688	0.373137
7	6	0	1.565628	4.327713	0.033160
8	6	0	0.239004	4.457976	-0.362090
9	6	0	-0.611067	3.351722	-0.417552
10	6	0	-0.104309	2.105949	-0.043519
11	8	0	-0.885776	0.979194	-0.027955
12	6	0	-2.259485	1.106320	-0.068843
13	6	0	-2.869950	2.294435	-0.472755
14	6	0	-2.027019	3.460788	-0.917638
15	6	0	-4.264737	2.352306	-0.481515
16	6	0	-5.029443	1.247681	-0.122397
17	6	0	-4.399639	0.065705	0.261303
18	6	0	-3.003515	-0.023667	0.306434
19	1	0	-4.989913	-0.803783	0.533060
20	1	0	-6.114288	1.302771	-0.144853
21	1	0	-4.749655	3.277357	-0.786368
22	1	0	-2.019323	3.509920	-2.018381
23	1	0	-2.476385	4.402434	-0.577529
24	1	0	-0.152272	5.433450	-0.643158
25	1	0	2.214188	5.198020	0.073271
26	1	0	3.095991	2.964468	0.677455
27	6	0	-3.395060	-2.649208	1.519848
28	6	0	-3.325572	-3.806493	0.811437
29	6	0	-2.428129	-3.760304	-0.334165
30	6	0	-1.792625	-2.573196	-0.499102
31	6	0	3.569805	0.480169	1.325378
32	6	0	3.613870	0.039736	2.602451
33	6	0	2.318560	-0.355133	3.162612
34	6	0	1.275934	-0.241954	2.311739
35	1	0	4.426390	0.767585	0.726889
36	1	0	0.243557	-0.507682	2.504904
37	1	0	4.531713	-0.042189	3.179858
38	1	0	2.227617	-0.719149	4.183137
39	1	0	-3.976367	-2.508542	2.424972
40	1	0	-1.061946	-2.343841	-1.267223
41	1	0	-3.870714	-4.709951	1.076325
42	1	0	-2.280174	-4.618954	-0.984806

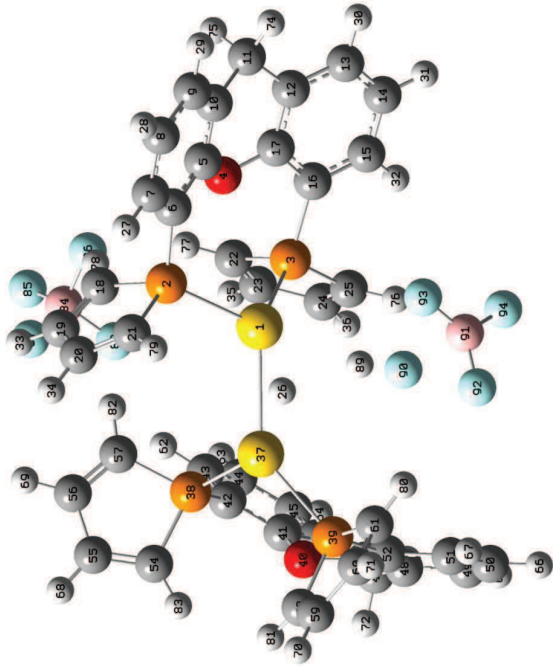
Optimized geometry of $\Pi\text{-BF}_4$



Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	79	0	-0.090596	0.004944	0.061237
2	15	0	0.002855	-0.004971	2.452842
3	15	0	2.126228	0.045259	-1.027814
4	8	0	2.701602	-0.901960	1.700247
5	6	0	2.258518	-1.620866	2.783410
6	6	0	0.997772	-1.290520	3.292652
7	6	0	0.541383	-1.995412	4.414137
8	6	0	1.316250	-3.008064	4.976394
9	6	0	2.560285	-3.325195	4.432892
10	6	0	3.054773	-2.626237	3.332298
11	6	0	4.408557	-2.869873	2.711130
12	6	0	4.365406	-2.567005	1.233026
13	6	0	5.154907	-2.209224	0.279115
14	6	0	5.084457	-2.843733	-1.064465
15	6	0	4.207099	-1.842198	-1.474852
16	6	0	3.381874	-1.194147	-0.545965
17	6	0	3.495697	-1.567590	0.797687
18	6	0	0.826860	1.618775	3.042998
19	6	0	-0.505410	2.188455	3.704619
20	6	0	-1.684680	1.335019	3.860839
21	6	0	-1.569091	0.094839	3.328935
22	6	0	2.813445	1.704145	-0.862870
23	6	0	2.844872	2.276863	-2.089107
24	6	0	2.460043	1.396938	-3.191146
25	6	0	2.134071	0.132573	-2.825346
26	1	0	-1.486045	-0.311128	-1.105707
27	1	0	-0.425146	-1.748427	4.841963
28	1	0	0.947528	-3.550707	5.842218
29	1	0	3.162627	-4.116443	4.873712
30	1	0	5.838042	-3.994285	0.595652
31	1	0	5.714714	-3.341384	-1.796130
32	1	0	4.153467	-1.558873	-2.521317
33	1	0	-0.471351	3.210626	4.070279
34	1	0	-2.587543	1.695182	4.348995
35	1	0	3.110429	3.318432	-2.243579

36	1	0	2.418664	1.754190	-4.212576
37	79	0	-1.992205	1.282134	-1.502339
38	15	0	-1.872458	3.655784	-1.293518
39	15	0	-3.627601	0.751423	-3.377736
40	8	0	-2.358048	3.308135	-4.140887
41	6	0	-1.250398	4.114201	-3.958371
42	6	0	-0.905487	4.423546	-2.640452
43	6	0	0.210034	5.240813	-2.421290
44	6	0	0.942816	5.715665	-3.510473
45	6	0	0.582883	5.376511	-4.813868
46	6	0	-0.528106	4.566867	-5.058866
47	6	0	-1.002850	4.150847	-6.431359
48	6	0	-1.636167	2.780536	-6.367595
49	6	0	-1.610897	1.850236	-7.406533
50	6	0	-2.245232	0.615016	-7.273550
51	6	0	-2.899455	0.282352	-6.088665
52	6	0	-2.922728	1.184736	-5.017245
53	6	0	-2.298499	2.424955	-5.192125
54	6	0	-3.458991	4.522087	-1.182709
55	6	0	-3.518470	5.164570	0.004032
56	6	0	-2.298854	5.074919	0.813827
57	6	0	-1.292420	4.365358	0.258651
58	6	0	-5.295346	1.467798	-3.287553
59	6	0	-6.173352	-0.452735	-3.093606
60	6	0	-5.575194	-0.878486	-3.149406
61	6	0	-4.247253	-0.893178	-3.409205
62	1	0	0.533471	5.470528	-1.410594
63	1	0	1.810833	6.343181	-3.330771
64	1	0	1.168451	5.743688	-5.654084
65	1	0	-1.096109	2.110584	-8.331420
66	1	0	-2.227806	-0.094521	-8.095962
67	1	0	-3.387167	-0.682026	-5.985687
68	1	0	-4.391668	5.714407	0.347904
69	1	0	-2.214710	5.557100	1.783897
70	1	0	-7.233638	0.599202	-2.902847
71	1	0	-6.167844	-1.774819	-2.970148
72	1	0	-1.742646	4.878038	-6.803397
73	1	0	-0.173758	4.159923	-7.147718
74	1	0	4.735459	-3.901052	2.886357
75	1	0	5.153929	-2.219057	3.195917
76	1	0	1.782537	-0.649683	-3.488436
77	1	0	3.014563	2.205341	0.072589
78	1	0	1.463675	2.103633	2.785071
79	1	0	-2.345115	-0.661498	3.302995
80	1	0	-3.619699	-1.777657	-3.437318
81	1	0	-5.532653	2.524577	-2.280178
82	1	0	-0.313598	4.207638	0.698779
83	1	0	-4.247831	4.464413	-1.922081
84	5	0	2.375581	4.741787	1.631435
85	9	0	3.254229	5.738971	2.032172
86	9	0	2.948870	3.455409	1.851607
87	9	0	1.158991	4.817404	2.354363
88	9	0	2.080085	4.863816	0.245938

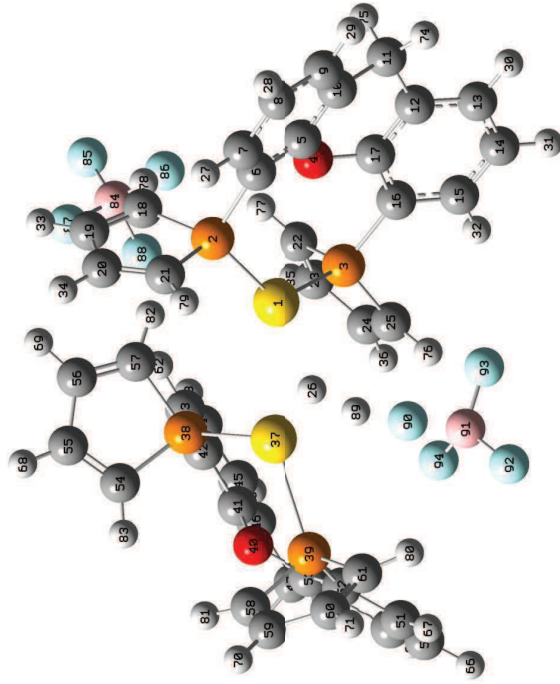
Optimized geometry of V-BF₄



Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	79	0	0.162429	-0.048098	-0.304289
2	15	0	-0.012629	-0.065666	2.233027
3	15	0	2.447266	0.025450	0.979056
4	8	0	2.672089	-1.097440	1.719557
5	6	0	2.091230	-1.819498	2.735682
6	6	0	0.816829	-1.415087	3.144971
7	6	0	0.216354	-2.114042	4.200152
8	6	0	0.070218	-3.193704	4.791630
9	6	0	2.129674	-3.587443	4.341219
10	6	0	2.765148	-2.897045	3.309261
11	6	0	4.142058	-3.229739	2.786582
12	6	0	4.250771	-2.864157	1.325868
13	6	0	5.072401	-3.523288	0.411732
14	6	0	5.151184	-3.097156	-0.913343
15	6	0	4.392975	-2.012208	-1.349256
16	6	0	3.539848	-1.344147	-0.461849
17	6	0	3.498337	-1.784117	0.865062
18	6	0	0.491054	1.526787	2.912773
19	6	0	-0.603159	2.140111	3.421499
20	6	0	-1.822228	1.332639	3.409797
21	6	0	-1.677909	0.086118	2.896728
22	6	0	3.180169	1.613330	-0.531276
23	6	0	3.459718	2.287766	-1.667999
24	6	0	3.210549	1.546903	-2.907614
25	6	0	2.724500	0.291823	-2.740150
26	1	0	-1.505550	-0.320928	-0.881494
27	1	0	-0.764233	-1.809876	4.550751
28	1	0	0.393312	-3.731419	5.606161
29	1	0	2.632709	-4.434478	4.802247
30	1	0	5.663479	-4.372936	0.746100
31	1	0	5.803175	-3.613333	-1.612002
32	1	0	4.454195	-1.685282	-2.382196
33	1	0	-0.580958	3.162384	3.787492
34	1	0	-2.770318	1.725730	3.770110
35	1	0	3.813728	3.314341	-1.664108
36	1	0	3.378025	1.997228	-3.883050
37	79	0	-1.986288	1.255161	-1.512061

38	15	0	-1.727179	3.624077	-1.330607
39	15	0	-3.683375	0.725924	-3.248498
40	8	0	-2.353472	3.139555	-4.139326
41	6	0	-1.205780	3.960827	-4.033079
42	6	0	0.789471	4.239645	-2.742904
43	6	0	0.368561	5.073716	-2.599009
44	6	0	1.072965	5.478509	-3.733780
45	6	0	0.640561	5.113036	-5.008109
46	6	0	-0.514183	4.346850	-5.177910
47	6	0	-1.070002	3.912308	-6.513402
48	6	0	-1.760233	2.574909	-6.378420
49	6	0	-1.820754	1.616268	-7.389553
50	6	0	-2.496736	0.412655	-7.192143
51	6	0	-3.105442	0.139399	-5.968982
52	6	0	-3.043981	1.071835	-4.924966
53	6	0	-2.381562	2.281634	-5.164068
54	6	0	-3.272048	4.554235	-1.175266
55	6	0	-3.250561	5.231415	-0.006341
56	6	0	-1.998555	5.116098	0.749409
57	6	0	-1.048205	4.350392	0.170335
58	6	0	-5.322867	1.455756	-3.072261
59	6	0	-6.218300	0.468454	-2.828877
60	6	0	-5.668650	-0.882559	-2.501444
61	6	0	-4.350473	-0.942193	-3.219864
62	1	0	0.736248	5.330132	-1.609729
63	1	0	1.972434	6.075599	-3.615300
64	1	0	1.202775	5.427352	-5.884812
65	1	0	-1.337599	1.818853	-8.342734
66	1	0	-2.542385	-0.321709	-7.991065
67	1	0	-3.615674	-0.805544	-5.812817
68	1	0	-4.084504	5.825921	0.359791
69	1	0	-1.846332	5.622458	1.698516
70	1	0	-7.264225	0.647289	-2.592574
71	1	0	-6.275600	-1.759148	-2.694070
72	1	0	-1.791970	4.662704	-6.874106
73	1	0	-0.275314	3.860938	-7.265920
74	1	0	4.366589	-4.291725	2.936929
75	1	0	4.896422	-2.667200	3.359888
76	1	0	2.448189	-0.396003	-3.526843
77	1	0	3.246446	2.016137	0.474808
78	1	0	1.469642	1.981612	2.792642
79	1	0	-2.470084	-0.641703	2.762796
80	1	0	-3.743256	-1.841557	-3.284362
81	0	0	-5.527725	2.519289	-3.062816
82	1	0	-0.055221	4.168289	0.565897
83	1	0	-4.094642	4.507747	-1.877637
84	5	0	2.476844	4.674025	1.753522
85	9	0	3.361668	5.692186	2.079746
86	9	0	3.028788	3.405783	2.100960
87	9	0	1.246025	4.828923	2.433843
88	9	0	-2.216423	4.673117	0.352695
89	1	0	-0.230931	-0.874718	-2.466006
90	0	0	-0.209091	-1.344169	-3.302398
91	5	0	-0.429386	-3.519443	-3.389971
92	9	0	-1.666161	-3.475405	-3.878525
93	9	0	-0.253801	-3.713119	-2.088305
94	9	0	0.592178	-3.670483	-4.221717

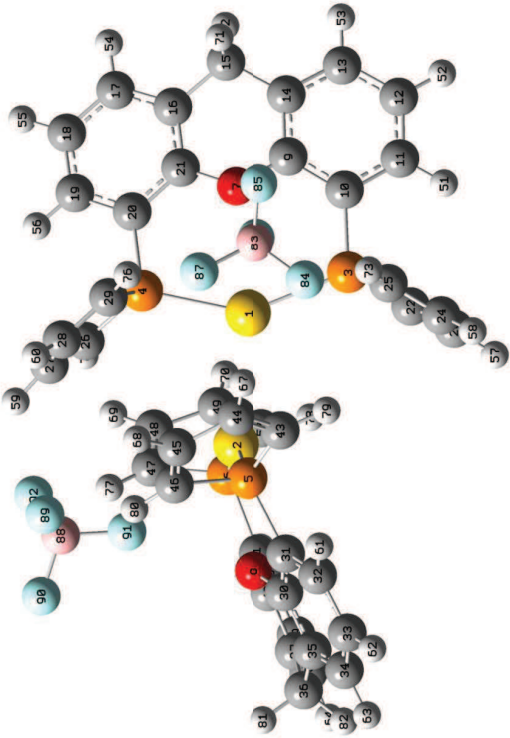
Optimized geometry of TSv-BF4-VI-BF4



Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	79	0	-0.099785	0.126204	0.237700
2	15	0	-0.002111	0.082448	2.601419
3	15	0	0.122506	0.122506	-1.271898
4	8	0	2.579576	-0.873219	1.431381
5	6	0	2.270518	-1.575301	2.569590
6	6	0	1.099322	-1.225344	3.253602
7	6	0	0.793877	-1.917516	4.433966
8	6	0	1.622291	-2.939053	4.690271
9	6	0	2.771507	-3.277788	4.177891
10	6	0	3.117309	-2.592558	3.014760
11	6	0	4.370136	-2.864691	2.220038
12	6	0	4.140171	-2.567695	0.759188
13	6	0	4.788737	-3.233544	-0.279509
14	6	0	4.559008	-2.877180	-1.606855
15	6	0	3.664316	-1.855008	-0.911365
16	6	0	2.981356	-1.177899	-0.891875
17	6	0	3.242272	-1.550638	0.432991
18	6	0	0.505395	1.676868	3.282385
19	6	0	-0.486407	2.137831	4.074892
20	6	0	-1.624184	1.227469	4.237693
21	6	0	-1.514502	0.048836	3.581710
22	6	0	2.563827	1.735471	-1.304492
23	6	0	2.470715	2.227469	-2.560170
24	6	0	1.856453	1.323251	-3.537733
25	6	0	1.475354	0.119500	-3.049659
26	1	0	-1.826685	-0.854294	-0.642231
27	1	0	-0.100625	-1.653393	-4.989442
28	1	0	1.369752	-3.472063	5.802285
29	1	0	3.417234	-4.077254	4.534045
30	1	0	5.486002	-4.033915	-0.042449
31	1	0	5.072003	-3.400555	-2.408271
32	1	0	3.477356	-1.586132	-2.945913
33	1	0	-0.458922	3.118058	4.542594
34	1	0	-2.493147	1.503135	4.831072
35	1	0	2.800352	3.227113	-2.828317
36	1	0	1.704891	1.622260	-4.572164

37	79	0	-2.408574	0.617639	-1.383520
38	15	0	-2.143606	2.960544	-1.091680
39	15	0	-4.277811	0.178634	-3.003419
40	8	0	-3.276061	2.801334	-3.777684
41	6	0	-2.190001	3.650675	-3.783638
42	6	0	-1.555149	3.871818	-2.558789
43	6	0	-0.462972	4.748782	-2.519570
44	6	0	-0.031394	5.361436	-3.696653
45	6	0	-0.669902	5.103330	-4.908993
46	6	0	-1.767780	4.243143	-4.971117
47	6	0	-2.534278	3.920586	-6.232065
48	6	0	-3.093887	2.519446	-6.156951
49	6	0	-3.289649	1.687788	-7.259636
50	6	0	-3.833831	0.413202	-7.104466
51	6	0	-4.176148	-0.059665	-5.839040
52	6	0	-3.975716	0.745352	-4.711438
53	6	0	-3.447146	2.024811	-4.502530
54	6	0	-3.671230	3.728606	-0.500547
55	6	0	-3.427849	4.298116	0.700536
56	6	0	-2.034376	4.223135	1.152036
57	6	0	-1.197049	3.584707	0.307348
58	6	0	-5.861645	0.850929	-2.053189
59	6	0	-6.707421	-0.173510	-2.195211
60	6	0	-6.178973	-1.456325	-2.527989
61	6	0	-4.934357	-1.495153	-3.061061
62	1	0	0.065081	4.933252	-1.588177
63	1	0	0.817713	6.037597	-3.661279
64	1	0	-0.317180	5.579045	-5.821537
65	1	0	-3.016321	2.045437	-8.249750
66	1	0	-3.982216	-0.222320	-7.972550
67	1	0	-4.577112	-1.060761	-5.720803
68	1	0	-4.193745	4.789533	1.296143
69	1	0	-1.693829	4.668704	2.081515
70	1	0	-7.701614	-0.044646	-1.774236
71	1	0	-6.750306	-2.402522	-2.343215
72	1	0	-3.360385	4.639550	-6.355018
73	1	0	-1.893074	4.033149	-7.113361
74	1	0	4.696526	-3.901549	2.356896
75	1	0	5.185682	-2.227390	2.598297
76	1	0	0.970907	-0.672880	-3.589795
77	1	0	2.923371	2.257511	-0.423181
78	1	0	1.401431	2.212477	2.883604
79	1	0	-2.257343	-0.739902	3.552380
80	1	0	-4.356458	-2.367670	-3.339863
81	0	0	-6.060728	1.901653	-2.282483
82	1	0	-0.128814	3.480121	0.438422
83	1	0	-4.626043	3.672721	-1.007214
84	5	0	2.242223	4.614528	1.384963
85	5	0	3.251872	5.523418	1.661220
86	9	0	2.718572	3.276815	1.543097
87	9	0	1.138482	4.793522	2.251004
88	9	0	1.794137	4.756388	0.040927
89	1	0	-2.030221	-1.601692	-1.325483
90	0	0	-2.094267	-2.680996	-1.809516
91	5	0	-1.421874	-2.904610	-3.221409
92	9	0	-2.107662	-3.965620	-3.740068
93	9	0	-0.098272	-3.131793	-2.959746
94	9	0	-1.648288	-1.714666	-3.890212

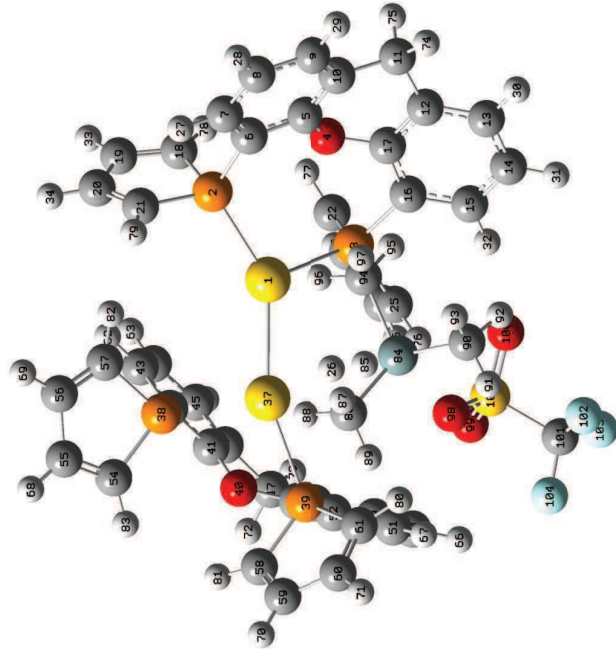
Optimized geometry of VI-BF₄



Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	79	0	1.444216	-0.114189	-0.221907
2	79	0	-1.444157	0.114247	-0.221512
3	15	0	2.395875	-1.678407	-1.677098
4	15	0	1.849540	1.625901	1.289451
5	15	0	-1.849857	-1.625886	1.289999
6	15	0	-2.395375	1.678228	-1.677236
7	8	0	4.133194	0.434980	-0.298205
8	8	0	-4.133106	-0.434932	-0.298574
9	6	0	4.750894	-0.098697	-1.393414
10	6	0	4.089547	-1.117560	-2.100664
11	6	0	4.745095	-1.694123	-3.197399
12	6	0	6.001548	-1.247210	-3.591307
13	6	0	6.821183	-0.213739	-2.890169
14	6	0	6.012217	0.365603	-1.779468
15	6	0	6.665998	1.436668	-0.943521
16	6	0	5.645995	2.252558	-0.238913
17	6	0	5.884748	3.607209	0.157976
18	6	0	4.933062	4.319907	0.885881
19	6	0	3.723703	3.720119	1.225828
20	6	0	3.440849	2.407030	0.826395
21	6	0	4.416195	1.717579	0.087134
22	6	0	1.573489	-2.116159	-3.222797
23	6	0	1.246959	-3.427457	-3.179615
24	6	0	1.715736	-4.141349	-1.985137
25	6	0	2.400611	-3.388471	-1.096548
26	6	0	0.633824	2.894721	1.655380
27	6	0	0.240630	2.740652	2.940458
28	6	0	0.971426	1.711999	3.693306
29	6	0	1.912897	1.039856	2.995817
30	6	0	-4.416184	-1.717475	0.086927
31	6	0	-3.441065	-2.406772	0.826627
32	6	0	-3.724034	-3.719787	1.226223
33	6	0	-4.932274	-4.319657	0.886007
34	6	0	-5.884734	-3.607119	0.157649
35	6	0	-6.665237	-2.252543	-0.239412
36	6	0	-6.665237	-1.436791	-0.944520
37	6	0	-6.011554	-0.366007	-1.780586
38	6	0	-6.620080	0.212967	-2.891716
39	6	0	-6.000190	1.246246	-3.592916

40	6	0	-4.743930	1.693347	-3.198609
41	6	0	-4.088811	1.117140	-2.101429
42	6	0	-4.750354	0.098440	-1.594164
43	6	0	-0.634276	-2.894461	1.656205
44	6	0	-0.241428	-2.740489	2.941393
45	6	0	-0.972428	-1.711882	3.694114
46	6	0	-1.913672	-1.039659	2.996400
47	6	0	-2.400626	3.388328	-1.096763
48	6	0	-1.715571	4.141287	-1.985143
49	6	0	-1.246228	3.427423	-3.179416
50	6	0	-1.572493	2.116063	-2.226552
51	1	0	4.255565	-2.492809	-3.747856
52	1	0	6.495535	-1.701122	-4.445287
53	1	0	7.601907	0.140813	-3.199346
54	1	0	6.835854	4.071005	-0.094063
55	1	0	5.135986	5.340724	1.195956
56	1	0	2.984329	4.269183	1.802054
57	1	0	0.672318	-3.930535	-3.953843
58	1	0	1.510269	-5.198656	-1.837560
59	1	0	-0.587520	3.291826	3.375107
60	1	0	0.738057	1.506181	4.734308
61	1	0	-2.984830	-4.268734	1.802779
62	1	0	-5.136283	-5.340416	1.196217
63	1	0	-6.835750	-4.070979	-0.094612
64	1	0	-7.600666	-0.141710	-3.201190
65	1	0	-6.493838	1.699871	-4.447244
66	1	0	-4.254210	2.491899	-3.749089
67	1	0	0.586639	-3.291687	3.376168
68	1	0	-0.739406	-1.506169	4.735214
69	1	0	-1.510362	5.198642	-1.837551
70	1	0	-0.671412	3.930572	-3.953470
71	1	0	7.314955	0.957858	-0.189706
72	1	0	7.327257	2.055974	-1.564340
73	1	0	2.797311	-3.687042	-0.131202
74	1	0	1.317422	-1.415687	-4.008804
75	1	0	0.182177	3.561456	0.931599
76	1	0	2.525258	0.204929	3.326218
77	1	0	-2.797722	3.686885	-0.131574
78	1	0	-1.316010	1.415606	-4.008537
79	1	0	-0.182383	-3.561120	0.932509
80	1	0	-2.523395	0.204763	3.326687
81	1	0	-7.314737	-0.957707	-0.191001
82	1	0	-7.326732	-2.056220	-1.565324
83	5	0	3.500876	-2.62314	2.467349
84	9	0	2.794952	-3.862705	2.085190
85	9	0	4.838478	-2.983160	2.706814
86	9	0	3.392204	-1.754612	1.391392
87	9	0	2.890958	-2.126110	3.606942
88	5	0	-3.501754	2.692527	2.466961
89	9	0	-2.891950	2.127107	3.606998
90	9	0	-4.839571	2.982855	2.705856
91	9	0	-3.392928	1.754387	1.391442
92	9	0	-2.796288	3.863062	2.084497

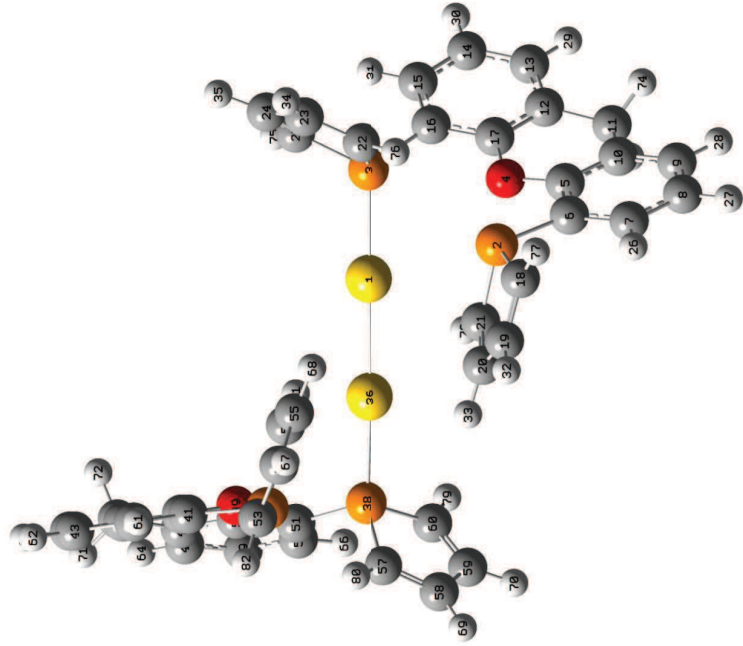
Optimized geometry of TS_{II}-OTf-MeSHH-VII



Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	79	0	0.058928	-0.020401	-0.000634
2	15	0	-0.070821	-0.117632	2.362903
3	15	0	2.559209	0.137656	-0.617967
4	8	0	2.628731	-1.169167	2.017008
5	6	0	1.935887	-1.976107	2.887138
6	6	0	0.632842	-1.587703	3.214240
7	6	0	-0.080525	-2.380449	4.122200
8	6	0	0.494347	-3.534254	4.652140
9	6	0	1.768064	-3.906703	4.289152
10	6	0	2.533095	-3.124502	3.406883
11	12	0	3.947981	-3.431672	2.979694
12	6	0	4.176213	-2.950379	1.566568
13	6	0	5.026761	-3.573537	0.652860
14	6	0	5.184987	-3.058560	-0.632202
15	6	0	4.485900	-1.919595	-1.027887
16	6	0	3.615085	-1.276691	-0.138395
17	6	0	3.489463	-1.812513	1.147194
18	6	0	0.552879	1.326379	3.273915
19	6	0	-0.480468	1.970609	3.866098
20	6	0	-1.768396	1.293605	3.786578
21	6	0	-1.723360	0.118607	3.060856
22	6	0	3.365921	1.653614	-0.069652
23	6	0	3.637141	2.421379	-1.155305
24	6	0	3.359191	1.778195	-2.434314
25	6	0	2.886039	0.502129	-2.342809
26	1	0	-0.500254	-1.486171	-2.200043
27	1	0	-1.088894	-2.095241	4.404791
28	1	0	-0.071780	-4.146882	5.348114
29	1	0	2.23102	-4.811727	4.699787
30	1	0	5.565313	-4.469756	0.952976
31	1	0	5.841038	-3.554996	-1.340953

32	1	0	4.589247	-1.545972	-2.040308
33	1	0	-0.381691	2.914306	4.398452
34	1	0	-2.682495	1.723845	4.139488
35	1	0	4.021047	3.437295	-1.095617
36	1	0	3.504378	2.293915	-3.380201
37	79	0	-1.402334	0.162598	-2.187253
38	15	0	-2.710876	2.344663	-1.482412
39	15	0	-1.921975	0.166299	-4.601508
40	8	0	-1.592186	3.001821	-4.046135
41	6	0	-1.138189	3.913165	-3.119266
42	6	0	-1.630401	3.778840	-1.818430
43	6	0	-1.202920	4.704515	-0.860012
44	6	0	-0.298150	5.707698	-1.208458
45	6	0	0.188071	5.801213	-2.512658
46	6	0	-0.233884	4.904447	-3.495070
47	6	0	0.212454	4.936048	-4.938358
48	6	0	0.239145	3.535304	-5.504848
49	6	0	1.128717	3.094882	-6.485976
50	6	0	1.075223	1.783398	-6.955841
51	6	0	0.143011	0.882515	-6.441099
52	6	0	-0.754557	1.291757	-5.448915
53	6	0	-0.688018	2.618303	-5.014764
54	6	0	-4.353812	2.784201	-2.079678
55	6	0	-5.231786	2.738463	-1.044518
56	6	0	-4.610708	2.512541	0.252596
57	6	0	-3.256236	2.401026	0.223494
58	6	0	-3.576929	0.547304	-5.216325
59	6	0	-4.077926	-0.546878	-5.838671
60	6	0	-3.137145	-1.657294	-5.957841
61	6	0	-1.905649	-1.420266	-5.443208
62	1	0	-1.573356	4.629809	0.157651
63	1	0	0.031241	6.419172	-0.456182
64	1	0	0.897607	6.582997	-2.774954
65	1	0	1.867546	3.787170	-6.884104
66	1	0	1.775599	1.450301	-7.716218
67	1	0	0.137021	-0.147170	-6.780037
68	1	0	-6.308095	2.847598	-1.155624
69	1	0	-5.202803	2.413528	-1.159732
70	1	0	-5.094915	-0.614515	-6.218191
71	1	0	-3.424578	-2.603297	-6.410508
72	1	0	-0.484574	5.557920	-5.523523
73	1	0	1.197223	5.408470	-5.028325
74	1	0	4.151214	-4.505425	3.059797
75	1	0	4.653402	-2.925095	3.661367
76	1	0	2.581527	-0.117205	-3.174747
77	1	0	3.491244	1.948266	0.965475
78	1	0	1.584452	1.656295	3.252693
79	1	0	-2.576299	-0.505540	2.819574
80	1	0	-1.088804	-2.128955	-5.379197
81	1	0	-4.109190	1.470480	-5.026129
82	1	0	-2.626997	2.158017	1.071298
83	1	0	-4.608829	2.942361	-3.120234
84	14	0	-0.347415	-4.098092	-2.301530
85	1	0	-0.207534	-2.358165	-2.386194
86	6	0	-2.197520	-4.100535	-2.653220
87	1	0	-2.664719	-4.960534	-2.155653
88	1	0	-2.676080	-3.185430	-2.286980
89	1	0	-2.393314	-4.183233	-3.727153
90	6	0	0.370499	-5.820790	-2.634641
91	1	0	0.070374	-6.212972	-3.611286
92	1	0	1.465932	-5.800366	-2.603784
93	1	0	0.027400	-6.515135	-1.855770
94	6	0	0.050484	-3.863585	-0.453243
95	1	0	1.132467	-3.745940	-0.315541
96	1	0	-0.441843	-2.975755	-0.038912
97	1	0	-0.262147	-4.747449	0.119978
98	8	0	0.354354	-3.607758	-4.196519
99	8	0	1.715650	-1.720776	-5.072346
100	8	0	2.746388	-3.410751	-3.525857
101	6	0	2.154888	-4.145282	-6.012989
102	9	0	2.211956	-5.432762	-5.668832
103	9	0	3.341234	-3.778314	-6.504259
104	9	0	1.231015	-3.995966	-6.967672
105	16	0	1.744153	-3.087378	-4.543817

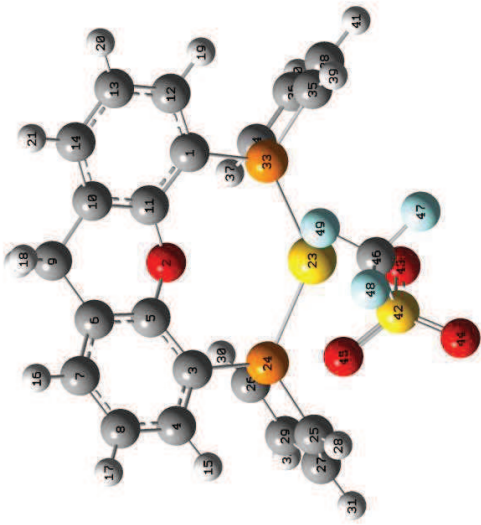
Optimized geometry of VII



Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	79	0	-0.036158	-0.039404	-0.028713
2	15	0	-0.005475	0.002866	4.542691
3	15	0	2.211082	-0.041470	0.689515
4	8	0	1.433055	-1.926073	2.846099
5	6	0	1.078966	-2.536100	4.030391
6	6	0	0.339392	-1.757037	4.935545
7	6	0	-0.047322	-2.344046	6.145393
8	6	0	0.307847	-3.656396	6.450678
9	6	0	1.041165	-4.402469	5.535162
10	6	0	1.425958	-3.859032	4.307786
11	6	0	2.161580	-4.679064	3.281260
12	6	0	2.813434	-3.818927	2.231590
13	6	0	3.811799	-4.320683	1.393689
14	6	0	4.354985	-3.543750	0.377306
15	6	0	3.894642	-2.243041	0.183339
16	6	0	2.903793	-1.703511	1.010350
17	6	0	2.383121	-2.504753	2.041355
18	6	0	-0.865885	0.694150	5.963415
19	6	0	-2.050294	1.131322	5.570067
20	6	0	-2.458643	0.759979	4.211105
21	6	0	-1.510592	0.049407	3.549508
22	6	0	2.726218	1.065543	2.016745
23	6	0	3.494317	2.050812	1.493559
24	6	0	3.798612	1.897155	0.073563
25	6	0	3.285312	0.781189	-0.499563

26	1	0	-0.633876	-1.760615	6.847973
27	1	0	0.005505	-4.095056	7.397644
28	1	0	1.315586	-5.430680	5.762031
29	1	0	4.156100	-5.341864	1.543558
30	1	0	5.132844	-3.945991	-0.265418
31	1	0	-2.747409	-1.633592	-0.610252
32	1	0	-3.414099	1.730644	6.197812
33	1	0	-3.408843	1.050257	3.769529
34	1	0	3.853279	2.903301	2.065336
35	1	0	4.372126	2.643587	-0.471129
36	79	0	-2.455651	-0.134766	-0.903502
37	15	0	-4.468344	3.833273	-0.092597
38	15	0	-4.615583	-0.239851	-1.845695
39	8	0	-4.167092	2.548624	-2.730333
40	6	0	-4.150223	3.918418	-2.882675
41	6	0	-4.231328	4.679633	-1.704895
42	6	0	-4.203341	6.074115	-1.820121
43	6	0	-4.120428	6.689465	-3.067874
44	6	0	-4.047245	5.908413	-4.216464
45	6	0	-4.047538	4.514357	-4.140673
46	6	0	-3.902138	3.658998	-5.371426
47	6	0	-4.239810	2.239724	-5.126578
48	6	0	-4.635297	1.370878	-6.178157
49	6	0	-4.962545	0.040694	-5.941862
50	6	0	-4.989061	-0.441444	-4.634663
51	6	0	-4.708263	0.402778	-3.555209
52	6	0	-4.401980	1.748509	-3.820641
53	6	0	-4.698986	5.122705	1.140061
54	6	0	-3.718436	5.024199	2.074913
55	6	0	-2.661843	4.078355	1.744896
56	6	0	-2.835189	3.435797	0.562200
57	6	0	-6.033817	0.377596	-0.917685
58	6	0	-6.794599	-0.673129	-0.527983
59	6	0	-6.357082	-1.967158	-1.044571
60	6	0	-5.270375	-1.917452	-1.853331
61	0	0	-4.247817	6.675761	-0.917777
62	1	0	-4.107473	7.772520	-3.140404
63	1	0	-3.976332	6.380180	-5.194445
64	1	0	-4.597090	1.750999	-7.196928
65	1	0	-5.193432	-0.623200	-6.770067
66	1	0	-5.239688	-1.480054	-4.445346
67	1	0	-3.717442	5.581558	3.009471
68	1	0	-1.819413	3.898212	2.408221
69	1	0	-7.656919	-0.582539	0.128323
70	1	0	-6.860629	-2.891099	-0.769719
71	1	0	-4.473889	4.092754	-6.202053
72	1	0	-2.849312	3.661187	-5.696640
73	1	0	1.457401	-5.372470	2.794076
74	1	0	2.913277	-5.310988	3.772058
75	1	0	3.355062	0.525927	-1.550566
76	1	0	2.356677	0.999166	3.032928
77	1	0	-0.407132	0.911451	6.922257
78	1	0	-1.573491	-0.291064	2.520299
79	1	0	-4.767214	-2.775662	-2.283413
80	1	0	-6.157878	1.413725	-0.626361
81	1	0	-2.183777	2.669860	0.152125
82	1	0	-5.586231	5.741596	1.232182

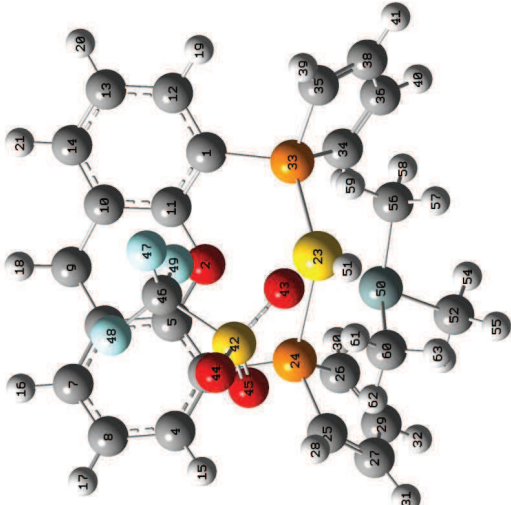
Optimized geometry of III-OTf



Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-0.066779	0.006594	-0.000079
2	8	0	-0.043145	0.003285	2.383196
3	6	0	0.015766	0.015766	4.321830
4	6	0	1.344040	0.015766	5.404711
5	6	0	1.879142	0.724980	3.442978
6	6	0	0.497227	0.704071	3.442978
7	6	0	0.185174	2.053465	3.606741
8	6	0	0.748506	2.734282	4.685026
9	6	0	1.585016	2.074472	5.582987
10	6	0	-0.759414	2.684033	2.612763
11	6	0	-0.602296	2.041727	1.256099
12	6	0	-0.237404	0.694362	1.210932
13	6	0	-0.312677	0.703598	-1.191700
14	6	0	-0.682776	2.045196	-1.165748
15	1	0	-0.813221	2.710760	0.051919
16	1	0	2.545002	0.216947	6.094630
17	1	0	0.524397	3.789681	4.824456
18	1	0	2.018702	2.614014	6.419806
19	1	0	-0.586699	3.764024	2.548093
20	1	0	-0.195463	0.190347	-2.141205
21	1	0	-0.858913	2.574566	-2.097587
22	1	0	-1.089488	3.762560	0.071045
23	79	0	2.085372	-2.555085	2.960118
24	15	0	1.778076	-2.064134	1.681670
25	6	0	3.023451	-2.253264	5.198588
26	6	0	0.507712	-2.764301	4.780845
27	6	0	2.505517	-3.237177	5.969240
28	1	0	4.053166	-1.920055	5.152379
29	6	0	1.084693	-3.517323	5.744514
30	1	0	-0.524951	-2.816381	4.456948
31	1	0	3.089460	-3.805053	6.689275
32	1	0	0.558390	-4.281523	6.311384
33	15	0	0.544445	-1.718326	-0.020193
34	6	0	-0.862827	-2.851432	-0.032757
35	6	0	0.982708	-2.141117	-1.175602
36	6	0	-0.844983	-3.560514	-1.183922
37	1	0	-1.548367	-2.985160	0.795354
38	6	0	0.207140	-3.171424	-2.125735
39	1	0	1.839530	-1.737347	-2.242802
40	1	0	-1.531811	-4.366741	-1.407128
41	1	0	0.352532	-3.698522	-3.065223

42	16	0	5.325935	-1.444067	1.910299
43	8	0	4.329420	-2.314769	1.180878
44	8	0	6.629466	-2.077966	2.100126
45	8	0	4.738222	-0.737053	3.065433
46	6	0	5.614952	-0.095460	0.668430
47	9	0	6.110245	-0.593283	-0.467989
48	9	0	6.470055	0.809872	1.149225
49	9	0	4.457782	0.527272	0.382979

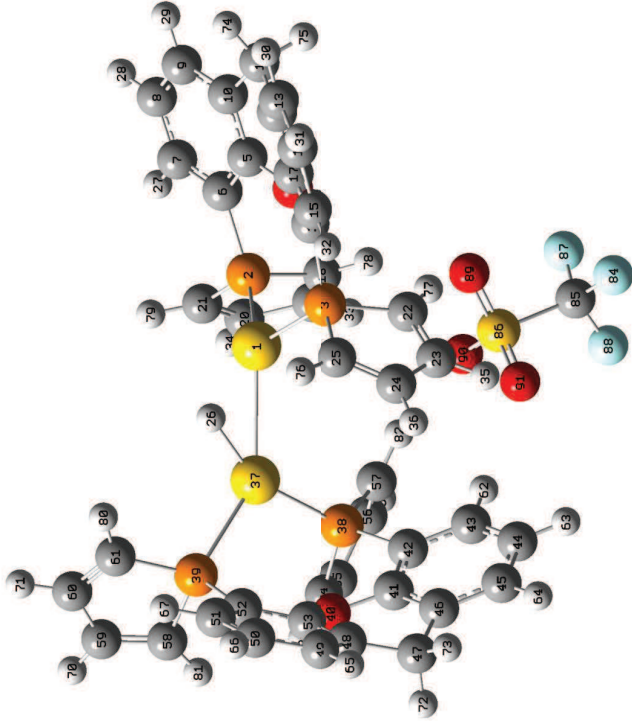
Optimized geometry of TS_{III-OTf-IV}



Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	2.962294	1.047026	-1.066154
2	8	0	2.588882	-0.477481	0.711519
3	6	0	1.034447	-2.014330	1.630336
4	6	0	0.643123	-3.341034	1.847859
5	6	0	2.214661	-1.790997	0.914932
6	6	0	3.001563	-2.824550	0.410744
7	6	0	2.578110	-4.134828	0.632536
8	6	0	1.410845	-4.392037	1.349865
9	6	0	4.262315	-2.451977	-0.331899
10	6	0	4.074392	-1.138242	-1.051924
11	6	0	3.218222	-0.17468	-0.477553
12	6	0	3.632990	1.360995	-2.255990
13	6	0	4.498901	0.440536	-2.841705
14	6	0	4.705747	-0.804569	-2.249264
15	1	0	-0.275479	-3.544381	2.387768
16	1	0	3.170120	-4.958721	0.240471
17	1	0	1.089637	-5.416393	1.514385
18	1	0	4.542203	-3.241103	-1.038556
19	1	0	3.462183	2.323999	-2.726962
20	1	0	5.005324	0.691880	-3.769155
21	1	0	5.370657	-1.526477	-2.718018
22	1	0	5.097366	-2.362529	0.381759
23	79	0	-0.288456	1.103394	0.387124
24	15	0	0.038688	-0.578374	2.162066
25	6	0	-1.421888	-1.175599	3.019800
26	6	0	0.759504	0.054541	3.691685
27	6	0	-1.391058	-0.732206	4.300137
28	1	0	-2.245427	-1.666319	2.515407

29	6	0	-0.157915	-0.046998	4.683139
30	1	0	1.730804	0.528807	3.765676
31	1	0	-2.216890	-0.850674	4.997432
32	1	0	-0.011735	0.348445	5.685525
33	15	0	1.708228	2.151926	-0.322705
34	6	0	2.515386	3.199199	0.910947
35	6	0	1.483385	3.546841	-1.441427
36	6	0	2.434981	4.490537	0.515541
37	1	0	2.914094	2.841453	1.852682
38	6	0	1.838456	4.688158	-0.805977
39	1	0	0.988896	3.481303	-2.403912
40	1	0	2.772509	5.329058	1.119725
41	1	0	1.680245	5.682283	-1.216512
42	16	0	-2.824092	-1.675459	-1.272330
43	8	0	-2.989191	-0.179586	-1.537190
44	8	0	-3.900418	-2.489211	-1.826175
45	8	0	-2.375342	-1.956659	0.097059
46	6	0	-1.353780	-2.016675	-2.355079
47	9	0	-1.627788	-1.723083	-3.625865
48	9	0	-1.037551	-3.310341	-2.266051
49	9	0	-0.293688	-1.293956	-1.969195
50	14	0	-3.683188	1.283919	-0.383324
51	1	0	-1.238823	1.229109	-0.106744
52	6	0	-3.686661	2.101201	1.351298
53	1	0	-3.427803	1.364071	2.121537
54	1	0	-2.945237	2.907428	1.402193
55	1	0	-4.680061	2.504744	1.592468
56	6	0	-3.676772	2.601706	-1.728191
57	1	0	-4.613394	3.172585	-1.685400
58	1	0	-2.843247	3.299075	-1.592959
59	1	0	-3.596150	2.150777	-2.722045
60	6	0	-5.344646	0.365261	-0.318470
61	1	0	-5.651813	-0.013142	-1.297776
62	1	0	-5.302744	-0.492358	0.365446
63	1	0	-6.120653	1.041761	0.063315

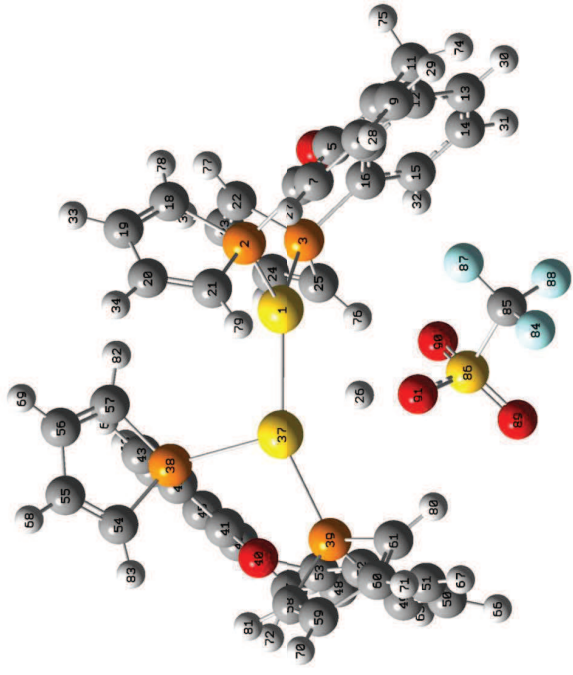
Optimized geometry of II-OTf



Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	79	0	0.061268	0.002620	0.000562
2	15	0	0.090058	0.037673	2.390585
3	15	0	2.308019	-0.134180	-1.029745
4	8	0	2.736866	-1.072682	1.725092
5	6	0	2.214776	-1.733270	2.809477
6	6	0	0.971012	-1.297495	3.279895
7	6	0	0.436393	-1.939915	4.404010
8	6	0	1.117813	-2.995772	5.006234
9	6	0	2.345661	-3.419377	4.459743
10	6	0	2.918289	-2.784665	3.397991
11	6	0	4.264326	-3.144842	2.816868
12	6	0	4.287340	-2.863072	1.334002
13	6	0	5.055032	-3.575726	0.413581
14	6	0	5.052178	-3.226712	-0.936235
15	6	0	4.262860	-2.170684	-1.387162
16	6	0	3.459553	-1.450046	-0.493269
17	6	0	3.505881	-1.809925	0.858159
18	6	0	0.687965	1.637046	2.974295
19	6	0	-0.333783	2.278509	3.585010
20	6	0	-1.565306	1.497227	3.713816
21	6	0	-1.503690	0.242800	3.207103
22	6	0	3.097545	1.479216	-0.871759
23	6	0	3.190502	2.030473	-2.105128
24	6	0	2.781127	1.156868	-3.203323
25	6	0	2.369843	-0.079527	-2.827151
26	6	0	-1.257624	-0.262905	-1.259476
27	1	0	-0.518071	-1.609570	4.801479
28	1	0	0.688703	-3.489495	5.873529
29	1	0	2.874478	-4.244779	4.971249
30	1	0	5.668928	-4.403534	0.761671

31	1	0	5.666408	-3.779886	-1.641200
32	1	0	4.251189	-1.900716	-2.438558
33	1	0	-0.254870	3.307652	3.923070
34	1	0	-2.462467	1.916362	4.162096
35	1	0	3.518288	3.053382	-2.266467
36	1	0	2.788510	1.497914	-4.236140
37	79	0	-1.778377	1.335335	-1.601104
38	15	0	-1.715672	3.708884	-1.403892
39	15	0	-3.346333	0.826244	-3.552911
40	8	0	-2.056695	3.352651	-4.264137
41	6	0	-0.953820	4.154125	-4.030099
42	6	0	-0.668207	4.461435	-2.697403
43	6	0	0.451521	5.255918	-2.424807
44	6	0	1.242891	5.716858	-3.478484
45	6	0	0.935098	5.390014	-4.797838
46	6	0	-0.176808	4.599029	-5.095255
47	6	0	-0.595094	4.190610	-6.488086
48	6	0	-1.233718	2.821845	-6.454531
49	6	0	-1.160933	1.891167	-7.490750
50	6	0	-1.799556	0.655477	-7.385763
51	6	0	-2.504605	0.322559	-6.230628
52	6	0	-2.576738	1.225452	-5.161536
53	6	0	-1.948716	2.467270	-5.309702
54	6	0	-3.319623	4.550406	-1.428940
55	6	0	-3.479053	5.213847	-0.263445
56	6	0	-2.322465	5.159217	0.636176
57	6	0	-1.265069	4.457066	0.173392
58	6	0	-5.028234	1.472409	-3.536380
59	6	0	-5.895401	0.442192	-3.373705
60	6	0	-5.275736	-0.877876	-3.399454
61	6	0	-3.933937	-0.868716	-3.604087
62	1	0	0.745254	5.476051	-1.402555
63	1	0	2.116617	6.321089	-3.253666
64	1	0	1.564512	5.748370	-5.609728
65	1	0	-0.604578	2.141343	-8.391316
66	1	0	-1.744706	-0.054519	-8.206169
67	1	0	-2.993974	-0.642984	-6.148349
68	1	0	-4.383718	5.755711	0.003020
69	1	0	-2.320536	5.660509	1.600385
70	1	0	-6.964901	0.570271	-3.225894
71	1	0	-5.854673	-1.784359	-3.240691
72	1	0	-1.317100	4.921099	-6.887687
73	1	0	0.263007	4.139454	-7.169557
74	1	0	4.502877	-4.196039	3.014912
75	1	0	5.046533	-2.548562	3.313750
76	1	0	1.987910	-0.849517	-3.487789
77	1	0	3.300954	1.985531	0.069271
78	1	0	1.658119	2.065258	2.734650
79	1	0	-2.320519	-0.468495	3.164718
80	1	0	-3.289789	-1.740651	-3.603271
81	1	0	-5.284729	2.524679	-3.541307
82	1	0	-0.322592	4.326539	0.698492
83	1	0	-4.047384	4.467631	-2.226042
84	9	0	4.927243	5.825332	1.745289
85	6	0	3.701018	5.900433	2.278184
86	16	0	2.562360	4.684441	1.466190
87	9	0	3.797349	5.655445	3.591384
88	9	0	3.249744	7.151354	2.116911
89	8	0	3.203928	3.376959	1.747000
90	8	0	1.271237	4.892495	2.159894
91	8	0	2.570986	5.087670	0.043645

Optimized geometry of TS_{II}-ort-vii

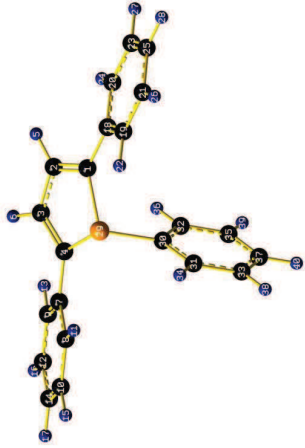


Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	79	0	-0.003857	0.063357	0.059289
2	15	0	-0.059481	-0.075151	2.514363
3	15	0	2.320426	0.142794	-0.673464
4	8	0	2.595831	-1.177398	1.945270
5	6	0	1.940111	-1.984660	2.846963
6	0	0	0.670565	-1.574668	3.266428
7	6	0	0.000315	-2.378047	4.198337
8	6	0	0.582871	-3.55812	4.663131
9	6	0	1.843894	-3.944488	4.212057
10	6	0	2.546522	-3.155351	3.301842
11	6	0	3.924717	-3.478084	2.774858
12	6	0	4.061552	-2.983084	1.354809
13	6	0	4.829821	-3.608600	0.373512
14	6	0	4.899698	-3.081043	-0.915062
15	6	0	4.184649	-1.931637	-1.245719
16	6	0	3.392039	-1.288308	-0.286636
17	6	0	3.364909	-1.828201	1.002181
18	6	0	0.584664	1.344066	3.423352
19	6	0	-0.444625	1.993091	4.023158
20	6	0	-1.734464	1.324051	3.896362
21	6	0	-1.696244	0.146851	3.221581
22	6	0	3.255558	1.633457	-0.199615
23	6	0	3.452490	2.382578	-1.306244
24	6	0	3.039020	1.753409	-2.588369
25	6	0	2.511807	0.511809	-2.422179
26	1	0	-1.427251	-1.372415	-1.362555
27	1	0	-0.982438	-2.079832	4.549585
28	1	0	0.048121	-4.174873	5.378022
29	1	0	2.291930	-4.867657	4.572838
30	1	0	5.375634	-4.515971	0.622415
31	1	0	5.500590	-3.576273	-1.672453
32	1	0	4.217169	-1.541775	-2.257551
33	1	0	-0.338207	2.936272	4.554223
34	1	0	-2.647360	1.761325	4.293666
35	1	0	3.898532	3.374572	-1.284520
36	1	0	3.131024	2.267019	-3.512345

37	0	-2.202596	0.337561	-1.344580
38	0	-2.504328	2.879530	-1.498941
39	0	-4.056232	-0.508773	-2.741145
40	0	-3.177175	1.862605	-4.151749
41	0	-2.177337	2.800677	-4.260412
42	0	-1.784615	3.446890	-3.083762
43	0	-0.797178	4.435034	-3.181057
44	0	-0.214343	4.730524	-4.412745
45	0	-0.607501	4.044868	-5.561612
46	0	-1.605494	3.071962	-5.503294
47	0	-2.114435	2.301712	-6.699246
48	0	-2.570366	0.924434	-6.279013
49	0	-2.505262	-0.211057	-7.087867
50	0	-2.965026	-1.442382	-6.623337
51	0	-3.484981	-1.563690	-5.334949
52	0	-3.548803	-0.446400	-4.494824
53	0	-3.094731	0.776132	-4.997601
54	0	-4.071359	3.748120	-1.274260
55	0	-4.005584	4.500875	-0.147452
56	0	-2.687941	4.532399	0.477199
57	0	-1.736276	3.815896	-0.173340
58	0	-5.724398	0.139788	-2.618088
59	0	-6.544892	-0.830142	-2.126530
60	0	-5.902087	-2.131415	-1.968884
61	0	-4.600485	-2.173583	-2.348053
62	1	-0.480317	4.961480	-2.286211
63	0	0.554538	5.495754	-4.474568
64	1	-0.141509	4.271315	-6.518134
65	0	-2.090207	-0.127363	-8.089846
66	1	-2.903859	-2.319709	-7.260470
67	1	-3.815159	-2.530065	-4.969206
68	1	-4.853482	5.034551	0.275709
69	1	-2.507758	5.070934	1.404666
70	0	-7.586137	-0.669674	-1.856363
71	1	-6.434644	-2.984783	-1.555730
72	0	-2.958005	2.846676	-7.153735
73	1	-1.339541	2.233052	-7.471098
74	1	4.117120	-4.555366	2.829127
75	1	4.682772	-2.992741	3.410999
76	1	2.096051	-0.110064	-3.206209
77	1	3.454333	1.917195	0.820987
78	1	1.618003	1.662222	3.400400
79	1	-2.354496	-0.466782	2.972427
80	0	-3.928825	-3.018999	-2.260421
81	1	-6.012803	1.170335	-2.802092
82	1	-0.715850	3.666484	0.160761
83	1	-4.955808	3.588324	-1.879410
84	9	-0.589086	-5.372382	-1.014485
85	6	0.357870	-4.480679	-1.314610
86	16	-0.301771	-3.204595	-2.493132
87	9	0.774671	-3.903694	-0.182847
88	9	1.388645	-5.119221	-1.874211
89	8	-0.853970	-3.965061	-3.611418
90	8	0.812228	-2.289252	-2.743926
91	8	-1.405538	-2.586742	-1.618951

Partie II. Chapitre II. VI.

THEORETICAL STRUCTURE I



B3LYP/6-311+G(d,p)//HF/6-31G(d,p)

Standard orientation:			
Center Number	Atomic Number	Atomic Type	

Coordinates (Angstroms)			
X	Y	Z	

1	6	0	-1.299263
2	0	0	-0.731291
3	6	0	0.731279
4	6	0	1.299254
5	1	0	-1.291334
6	1	0	1.291320
7	6	0	2.750548
8	6	0	3.298106
9	6	0	3.607483
10	6	0	4.659725
11	1	0	2.658564
12	6	0	4.968252
13	1	0	3.201050
14	6	0	5.501135
15	1	0	5.062651
16	1	0	5.611326
17	1	0	6.558801
18	6	0	-2.750556
19	6	0	-3.298109
20	6	0	-3.607495
21	6	0	-4.659727
22	1	0	-2.658563
23	6	0	-4.968284
24	1	0	-3.201068
25	6	0	-5.501142
26	1	0	-5.062648
27	1	0	-6.111342
28	1	0	-6.558807
29	15	0	-0.000002
30	6	0	0.000004
31	6	0	0.000028
32	6	0	-0.000014
33	6	0	0.000036
34	1	0	0.000041
35	6	0	-0.000007
36	1	0	-0.000033
37	6	0	0.000018
38	1	0	0.000055
39	1	0	-0.000021
40	1	0	0.000024

	1	2	3
	A	A	A
Frequencies --	28.4844	34.8825	37.4134
Red. masses --	4.0421	4.5666	5.0245
Frc constts --	0.0019	0.0033	0.0041
IR Inten --	0.0514	0.1355	0.2249
Raman Activ --	9.4719	9.8144	9.3276
Depolar (P) --	0.7500	0.7355	0.7500
Depolar (U) --	0.8571	0.8476	0.8571

HF=-1190.1484826

B3PW91/6-311++G(d,p)//B3PW91 6-311 G(d,p)

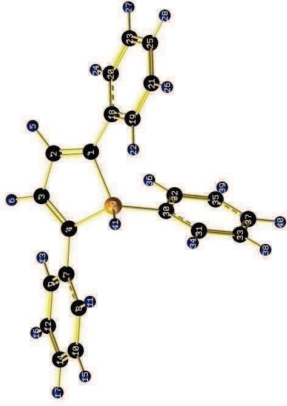
Standard orientation:			
Center	Atomic	Coordinates (Angstroms)	
Number	Type	X	Y

1	6	1.302169	-1.231585
2	0	0.049720	0.049720
3	6	0.720098	-2.242937
4	0	-0.719818	-2.242980
5	6	-1.301997	-1.231682
6	0	1.280167	-3.026082
7	1	-1.289809	-3.026136
8	0	-2.732627	-0.975592
9	6	-3.252463	-0.370342
10	0	-3.628897	-1.316795
11	6	-4.613820	-0.128387
12	0	-2.579281	-0.109930
13	6	-4.989391	-1.079351
14	0	-3.245367	-1.749841
15	0	-5.490251	-0.484331
16	1	-4.992626	0.335592
17	0	-5.662563	-1.349065
18	0	-6.553688	-0.295120
19	0	2.732776	-0.975397
20	6	3.252420	-0.369613
21	0	3.629220	-1.316991
22	6	4.613741	-0.127512
23	0	2.579115	-0.108876
24	0	4.989680	-1.079405
25	6	5.490340	-0.483845
26	0	4.992386	0.336895
27	1	5.662982	-1.349435
28	0	6.553751	-0.294526
29	0	0.000035	-0.318403
30	6	-0.000061	1.360605
31	0	-0.001349	2.471670
32	6	0.001095	1.552825
33	0	-0.001520	3.759396
34	1	-0.002187	2.328211
35	0	0.000963	2.837025
36	1	0.002087	0.691133
37	0	-0.000352	3.942386
38	1	-0.002537	4.617134
39	0	0.001877	2.978528
40	1	-0.000455	4.945052

	1	2	3
	A	A	A
Frequencies --	28.4312	29.6609	32.3376
Red. masses --	3.8122	4.3682	5.4195
Frc constts --	0.0023	0.0018	0.0033
IR Inten --	0.0314	0.1450	0.2741

HF=-1189.7629917

THEORETICAL STRUCTURE II



B3LYP/6-311++G(d,p)//HF/6-31G(d,p)

Standard orientation:			
Center	Atomic	Coordinates (Angstroms)	
Number	Type	X	Y

1	6	-1.338481	-1.303264
2	0	-0.742050	-2.315205
3	6	0.742036	-2.315208
4	0	1.338477	-1.303271
5	0	-1.287832	-3.111783
6	1	1.287810	-3.111788
7	6	2.780714	-1.017830
8	0	3.293328	-0.527749
9	6	3.648455	-1.244446
10	0	4.647514	-0.279044
11	1	2.646355	-0.362933
12	6	5.002442	-0.999069
13	0	3.264409	-1.596360
14	6	5.504620	-0.515829
15	1	5.032514	0.090745
16	0	5.663114	-1.176970
17	1	6.556733	-0.322863
18	0	-2.780716	-1.017817
19	6	-3.293304	-0.527355
20	0	-3.648483	-1.244509
21	6	-4.647486	-0.278946
22	1	-2.646313	-0.362775
23	6	-5.002466	-0.999127
24	1	-3.264459	-1.596484
25	6	-5.504617	-0.515807
26	1	-5.032466	0.090908
27	0	-5.663155	-1.177087
28	1	-6.556729	-0.322838
29	0	0.000003	-0.265981
30	6	0.000000	1.441186
31	0	0.000174	2.456113
32	6	-0.000166	1.748511
33	0	0.000171	3.778289
34	1	0.000313	2.228204
35	0	-0.000168	3.068901
36	1	-0.000292	0.967863
37	6	-0.000006	4.080561
38	1	0.000306	4.564594
39	1	-0.000295	3.312761
40	0	-0.000009	5.107885
41	1	0.000016	-0.247682

	1	2	3
	A	A	A
Frequencies --	7.4809	29.9173	32.1727
Red. masses --	3.6913	4.0880	4.0461
Frc consts --	0.0001	0.0022	0.0025
IR Inten --	0.0000	0.0121	0.0152
Raman Activ --	7.7311	15.2441	3.9368
Depolar (P) --	0.7500	0.6890	0.7500
Depolar (U) --	0.8571	0.8159	0.8571

HF=-1190.5112602

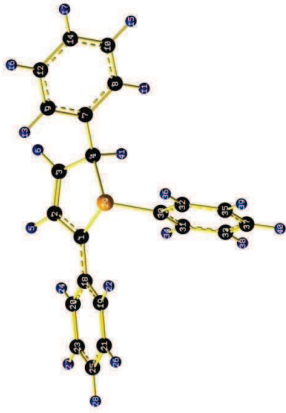
B3PW91/6-311++G(d,p)//B3PW91 6-311 G(d,p)

Standard orientation:				
Center	Atomic	Atomic	Coordinates (Angstroms)	
Number	Number	Type	X	Y
1	6	0	1.349072	-1.312973
2	6	0	0.728771	-2.371975
3	6	0	-0.728743	-2.371982
4	6	0	-1.349053	-1.312990
5	1	0	-1.276326	-3.206379
6	1	0	-1.276292	-3.206388
7	6	0	-2.766444	-1.016189
8	6	0	-3.216990	-0.089669
9	6	0	-3.716570	-1.662505
10	6	0	-4.570763	0.172581
11	1	0	-2.510290	0.422937
12	6	0	-5.067625	-1.399467
13	1	0	-3.394832	-2.358765
14	6	0	-5.500696	-0.483252
15	1	0	-4.900738	0.886328
16	1	0	-5.788413	-1.904569
17	1	0	-6.558944	-0.278895
18	6	0	-2.766458	-1.016161
19	6	0	3.216964	-0.089487
20	6	0	3.716622	-1.662616
21	6	0	4.570730	0.172784
22	1	0	2.510236	0.422243
23	6	0	5.067671	-1.399558
24	1	0	3.394324	-2.359010
25	6	0	5.500700	-0.483186
26	1	0	4.900671	0.886655
27	1	0	5.788487	-1.904770
28	1	0	6.558943	-0.278815
29	15	0	0.000005	-0.249118
30	6	0	-0.000003	1.436355
31	6	0	-0.000193	2.493513
32	6	0	0.000174	1.681023
33	6	0	-0.000209	3.800401
34	1	0	-0.000326	2.307340
35	6	0	0.000155	2.991445
36	1	0	0.000330	0.861091
37	6	0	-0.000037	4.047164
38	1	0	-0.000355	4.624718
39	1	0	0.000294	3.189984
40	1	0	-0.000045	5.069100
41	1	0	0.000005	-0.176563

	A	2	3
Frequencies --	-2.6630	22.0427	22.1197
Red. masses --	3.6495	3.7727	3.9724
Frc consts --	0.0000	0.0011	0.0011
IR Inten --	0.0479	0.0188	0.0041

HF=-1190.1268066

THEORETICAL STRUCTURE III-R



B3LYP/6-311++G(d,p)//HF/6-31G(d,p)

Standard orientation:				
Center	Atomic	Atomic	Coordinates (Angstroms)	
Number	Number	Type	X	Y
1	6	0	-0.985701	-1.235001
2	6	0	-0.286558	-2.177847
3	6	0	1.007834	-1.861902
4	6	0	1.512021	-0.558124
5	1	0	-0.732227	-3.081175
6	1	0	1.677018	-2.525146
7	6	0	2.944874	-0.586904
8	6	0	3.868760	-0.322018
9	6	0	3.352690	-1.524152
10	6	0	5.183777	0.292978
11	1	0	3.568265	1.054320
12	6	0	4.666030	-1.556035
13	1	0	2.645195	-2.226472
14	6	0	5.584392	-0.646438
15	1	0	5.891315	1.001112
16	1	0	4.971556	-2.284964
17	1	0	6.604650	-0.670017
18	6	0	-2.394592	-1.288639
19	6	0	-2.955208	-0.543749
20	6	0	-3.247408	-2.080652
21	6	0	-4.306008	-0.597446
22	1	0	-2.327033	0.555991
23	6	0	-4.599536	-2.117835
24	1	0	-2.854439	-2.642357
25	6	0	-5.126955	-1.381046
26	1	0	-4.722554	-0.037925
27	1	0	-5.244541	-2.714234
28	1	0	-6.182995	-1.419012
29	15	0	0.202286	-0.069165
30	6	0	-0.388521	1.601082
31	6	0	-0.913572	1.937200
32	6	0	-0.267751	2.586709
33	6	0	-1.312088	3.232274
34	1	0	-1.016145	1.1912251
35	6	0	-0.665194	3.888682
36	1	0	0.137753	2.343410
37	6	0	-1.186790	4.208989
38	1	0	-1.717934	3.484430
39	1	0	-0.565358	4.644154
40	1	0	-1.495964	5.217351
41	1	0	1.422164	0.161514

	1	2	3
	\AA	\AA	\AA
Frequencies --	25.0325	31.2598	38.9969
Red. masses --	4.9960	3.9197	4.8731
Frc consts --	0.0018	0.0023	0.0044
IR Inten --	0.0112	0.0776	0.0722
Raman Activ --	1.8874	8.8715	10.5136
Depolar (P) --	0.7499	0.7126	0.7126
Depolar (U) --	0.8570	0.8571	0.8322

HF=-1190.5110972

B3PW91/6-311++G(d,p)//B3PW91 6-311 G(d,p)

Standard orientation:					

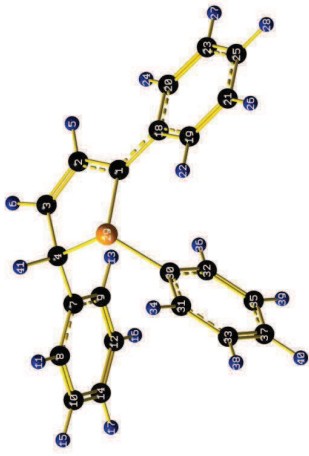
Center	Atomic	Atomic	Coordinates (Angstroms)		
Number	Number	Type	X	Y	Z

1	6	0	1.020623	-1.262841	-0.150139
2	6	0	0.333508	-2.279008	-0.871851
3	6	0	-0.986108	-2.024695	-1.105447
4	6	0	-1.505419	-0.703850	-0.703410
5	1	0	0.809574	-3.206165	-1.169628
6	1	0	-1.662910	-2.768056	-1.517129
7	6	0	-2.953352	-0.655143	-0.255765
8	6	0	-3.799685	0.316754	-0.762481
9	6	0	-3.416706	-1.585625	0.670340
10	6	0	-5.128659	0.352563	-0.356352
11	1	0	-3.436061	1.044726	-1.481691
12	6	0	-4.745331	-1.550434	1.072039
13	1	0	-2.748695	-2.334190	1.088754
14	6	0	-5.603288	-0.581288	0.558705
15	1	0	-5.794333	1.108459	-0.757822
16	1	0	-5.111372	-2.275992	1.789925
17	1	0	-6.640128	-0.553042	0.874786
18	6	0	2.437558	-1.255284	0.092768
19	6	0	2.987164	-0.495070	1.147531
20	6	0	3.309407	-2.001103	-0.731030
21	6	0	4.350671	-0.484983	1.369882
22	1	0	2.331238	0.057077	-1.812211
23	6	0	4.674718	-1.972947	-0.512874
24	1	0	2.915102	-2.573594	-1.562720
25	6	0	5.197026	-1.220237	0.538740
26	1	0	4.760794	0.086552	2.194312
27	1	0	5.337436	-2.536881	-1.159043
28	1	0	6.267170	-1.210378	0.714851
29	15	0	-0.164937	-0.111402	0.523686
30	6	0	0.369232	1.574674	0.110933
31	6	0	1.089611	1.889288	-1.049765
32	6	0	-0.007954	2.592432	0.995265
33	6	0	1.424837	3.209028	-1.315519
34	1	0	1.391112	1.109266	-1.740928
35	6	0	0.328647	3.912849	0.717693
36	1	0	-0.562675	2.353741	1.897095
37	6	0	1.044588	4.219648	-0.433847
38	1	0	1.981951	3.452437	-2.213520
39	1	0	0.033388	4.699186	1.403151
40	1	0	1.308796	5.249394	-0.648074
41	1	0	-1.340838	0.000024	-1.532323

	1	2	3
	\AA	\AA	\AA
Frequencies --	29.3555	33.4832	36.2260
Red. masses --	5.1825	4.0690	4.6753
Frc consts --	0.0027	0.0021	0.0036
IR Inten --	0.0348	0.0201	0.0074

HF=-1190.1257672

THEORETICAL STRUCTURE III-S



B3LYP/6-311++G(d,p)//HF/6-31G(d,p)

Standard orientation:					

Center	Atomic	Atomic	Coordinates (Angstroms)		
Number	Number	Type	X	Y	Z

1	6	0	1.355913	-1.185144	-0.440254
2	6	0	0.883292	-2.515614	-0.216619
3	6	0	-0.395909	-2.723248	-0.584665
4	6	0	-1.182602	-1.574687	-0.120916
5	1	0	1.505312	-3.302336	0.161678
6	1	0	-0.852041	-3.697421	-0.532229
7	6	0	-2.394506	-1.194796	-0.280058
8	6	0	-3.504075	-0.649988	-0.515454
9	6	0	-4.28504	-1.381716	1.096090
10	6	0	-4.623662	-0.289543	-0.186959
11	1	0	-3.49283	-0.510160	-1.982872
12	6	0	-3.553482	-1.028056	1.823590
13	1	0	-1.586914	-1.809363	1.612670
14	6	0	-4.651799	-0.479001	1.185359
15	1	0	-5.474897	0.130044	-0.691702
16	1	0	-3.570731	-1.186681	2.886801
17	1	0	-5.524756	-0.207099	1.750289
18	6	0	2.658990	-0.724122	-0.067543
19	6	0	3.161784	0.492058	-0.570834
20	6	0	3.464682	-1.470074	0.817892
21	6	0	4.414019	0.934922	-0.214503
22	1	0	2.576734	1.074782	-1.256175
23	6	0	4.708327	-1.015117	1.185690
24	1	0	3.105803	-2.390434	1.236222
25	6	0	5.184458	0.183636	0.664871
26	1	0	4.794207	1.855738	-0.614885
27	1	0	5.310321	-1.583570	1.869380
28	1	0	6.161646	0.532858	0.946096
29	15	0	0.131507	-0.257866	-1.422769
30	6	0	-0.233744	1.274543	-0.509692
31	6	0	-0.512777	2.397077	-1.286118
32	6	0	-0.244377	1.387801	0.881937
33	6	0	-0.807139	3.610837	0.684988
34	1	0	-0.498011	2.328239	-2.359657
35	6	0	-0.527371	2.600511	1.477583
36	1	0	-0.033701	0.536451	1.502226
37	6	0	-0.812078	3.711444	0.694233
38	1	0	-1.025163	4.469869	-1.292667
39	1	0	-0.531287	2.681880	2.549297
40	1	0	-1.035150	4.652811	1.162875
41	1	0	-1.951331	-1.878049	-2.097660

	1	2	3
	A	A	A
Frequencies --	17.3674	35.6183	39.1134
Red. masses --	5.1846		4.9960
Frc consts --	0.0009	0.0029	0.0045
IR Inten --	0.3363		0.2323
Raman Activ --	3.6514	11.4697	7.7472
Depolar (P) --	0.7346	0.7338	0.7412
Depolar (U) --	0.8470	0.8465	0.8514

HF=-1190.5050855

B3PW91/6-311++G(d,p)//B3PW91 6-311 G(d,p)

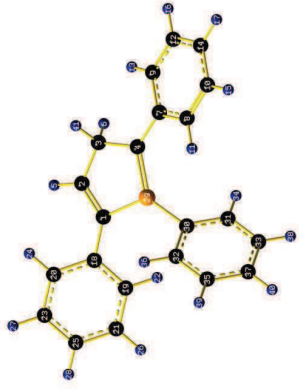
Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	1.338968	-1.154553	-0.536139
2	6	0	0.933780	-2.529519	-0.473820
3	6	0	-0.339610	-2.771425	-0.875438
4	6	0	-1.177593	-1.605158	-1.238963
5	1	0	1.617245	-3.323687	-0.197690
6	1	0	-0.733752	-3.776556	-0.995117
7	6	0	-2.292765	-1.253171	-0.263824
8	6	0	-3.470150	-0.693105	-0.760244
9	10	6	-2.167409	-1.488486	1.107416
10	6	0	-4.508005	-0.526359	0.103790
11	1	0	-3.582596	-0.362224	1.826247
12	6	0	-3.210274	-1.163349	1.967418
13	1	0	-1.265558	-1.933360	1.508622
14	6	0	-4.380868	-0.600976	1.469026
15	1	0	-5.420210	0.061731	-0.293745
16	1	0	-3.110930	-1.360634	3.029256
17	1	0	-5.194559	-0.353101	2.141329
18	6	0	2.614280	-0.671124	-0.086557
19	6	0	3.106397	0.583509	-0.509929
20	6	0	3.397809	-1.438802	0.804794
21	6	0	4.328829	1.045650	-0.064108
22	1	0	2.534819	1.175340	-1.216322
23	6	0	4.613035	-0.961920	1.260504
24	1	0	3.036011	-2.394939	1.164047
25	6	0	5.083215	0.276207	0.836866
26	1	0	4.705361	2.001324	-0.409753
27	1	0	5.200058	-1.852458	1.954263
28	1	0	6.043298	0.641548	1.171815
29	15	0	-0.113333	-0.236592	-1.430709
30	6	0	-0.303637	1.303201	-0.578100
31	6	0	-0.708882	2.376996	-1.380825
32	6	0	-0.239462	1.453684	0.813380
33	6	0	-1.056649	3.587979	-0.794412
34	1	0	-0.748057	2.268192	-2.459970
35	6	0	-0.580446	2.669822	1.387578
36	1	0	0.073130	0.629293	1.442914
37	6	0	-0.989892	3.733948	0.586908
38	1	0	-1.372700	4.417106	-1.417271
39	1	0	-0.532804	2.787093	2.464547
40	1	0	-1.256388	4.680825	1.043610
41	1	0	-1.636392	-1.795561	-2.216502

	1	2	3
	A	A	A
Frequencies --	22.5364	32.1202	36.9025
Red. masses --	5.2788		4.8742
Frc consts --	0.0016	0.0024	0.0039
IR Inten --	0.3360	0.2203	0.0378

HF=-1190.1200398

THEORETICAL STRUCTURE IV



B3LYP/6-311++G(d,p)//HF/6-31G(d,p)

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	1.378288	-1.295851	-0.009069
2	6	0	0.732958	-2.348413	0.583185
3	6	0	-0.766737	-2.451514	0.592147
4	6	0	-1.332275	-1.214360	-0.066658
5	1	0	1.311459	-3.132473	1.038290
6	1	0	-1.115116	-3.329812	-0.039324
7	6	0	-2.712650	-0.930662	-0.116429
8	6	0	-3.197148	0.192686	-0.850731
9	6	0	-3.654397	-1.766187	-0.537940
10	6	0	-4.540532	0.468377	-0.880760
11	1	0	-2.511202	0.832975	-1.349519
12	6	0	-4.994485	-1.485794	-0.87576
13	1	0	-3.323838	-2.627162	1.086107
14	6	0	-5.435321	-0.368515	-0.221261
15	1	0	-4.899740	1.318866	-1.428285
16	1	0	-5.701528	-2.120126	0.987642
17	1	0	-6.487953	-0.152338	-0.261681
18	6	0	2.726735	-0.990538	-0.100259
19	6	0	3.292182	-0.560049	-1.297566
20	6	0	3.541941	-1.135464	1.018456
21	6	0	4.648075	-0.297012	-1.377490
22	1	0	2.681895	-0.450848	-2.177472
23	6	0	4.897981	-0.871470	0.936259
24	1	0	3.114478	-1.441666	1.956479
25	6	0	5.453963	-0.452685	-2.261268
26	1	0	5.074625	0.024889	-2.310223
27	1	0	5.517173	-0.986401	1.807519
28	1	0	6.506863	-0.245357	-0.323635
29	15	0	0.017213	-0.275918	-0.856152
30	6	0	0.002482	1.387181	-0.098656
31	6	0	-0.052010	2.487484	-0.948875
32	6	0	0.090994	1.585536	1.279865
33	6	0	-0.037790	3.772342	-0.428219
34	1	0	-0.095790	2.345798	-2.014518
35	6	0	0.105071	2.866884	1.794784
36	1	0	0.162525	0.745459	1.947510
37	6	0	0.038239	3.959825	-0.940319
38	1	0	-0.076181	4.618393	-1.089730
39	1	0	0.173871	3.016690	2.856867
40	1	0	0.053904	4.955714	1.344804
41	1	0	-1.157019	-2.544613	1.593080

	1	2	3
	$\tilde{\nu}$	$\tilde{\nu}$	$\tilde{\nu}$
Frequencies --	23.5639	35.6209	40.1943
Red. masses --	4.5220	3.3274	5.1901
Frc consts --	0.0015	0.0029	0.0049
IR Inten --	0.0775	0.0775	0.0740
Raman Activ --	6.1660	8.6334	14.0477
Depolar (P) --	0.7241	0.7286	0.7202
Depolar (U) --	0.8400	0.8430	0.8373

HF=-1190.4952584

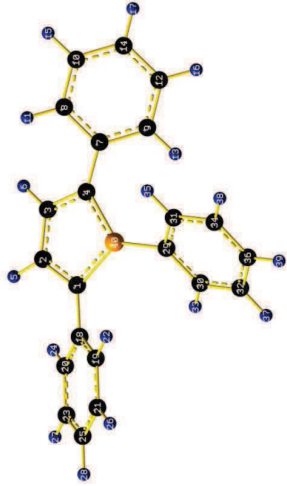
B3PW91/6-311++G(d,p)//B3PW91 6-311 G(d,p)

Standard orientation:					
Center	Atomic	Atomic	Coordinates (Angstroms)		
Number	Number	Type	X	Y	Z
1	6	0	1.257787	-1.432639	-0.078006
2	6	0	0.631590	-2.628168	-0.098722
3	6	0	-0.861610	-2.623078	-0.093112
4	6	0	-1.413668	-1.222765	-0.052652
5	1	0	1.171375	-3.567246	-0.150164
6	1	0	-1.231270	-3.153953	-0.987808
7	6	0	-2.827297	-0.912409	0.023709
8	6	0	-3.275455	0.337009	0.498845
9	6	0	-3.783703	-1.873447	-0.349369
10	6	0	-4.629029	0.614195	0.572839
11	1	0	-2.558586	1.082785	0.815409
12	6	0	-5.137758	-1.588210	-0.268118
13	1	0	-3.470925	-2.843280	-0.718948
14	6	0	-5.564960	-0.345522	0.191285
15	1	0	-4.959223	1.577268	0.945402
16	1	0	-5.862987	-2.337092	0.565455
17	1	0	-6.624795	-0.126140	0.256711
18	6	0	2.695390	-1.140011	-0.065319
19	6	0	3.227153	-0.093766	-0.828273
20	6	0	3.565501	-1.931668	0.704725
21	6	0	4.595223	0.144512	-0.832458
22	1	0	2.576069	0.519781	-1.443070
23	6	0	4.923310	-1.686684	0.696563
24	1	0	3.150879	-2.725935	1.322365
25	6	0	5.445264	-0.651739	-0.071311
26	1	0	4.998964	0.949306	-1.436533
27	1	0	5.582071	-2.306002	1.297115
28	1	0	6.513036	-0.463134	-0.074471
29	15	0	-0.060529	-0.227507	-0.090468
30	6	0	0.090092	1.543757	-0.010496
31	6	0	-0.510341	2.338301	-0.998036
32	6	0	0.840267	2.123145	1.022646
33	6	0	-0.369556	3.717127	-0.932700
34	1	0	-1.077024	1.885856	-1.804209
35	6	0	0.977245	3.503859	1.064788
36	1	0	1.308987	1.507079	1.781779
37	6	0	0.372638	4.297189	0.093533
38	1	0	-0.831791	4.339031	-1.690772
39	1	0	1.554349	3.959920	1.860966
40	1	0	0.483114	5.375176	0.134174
41	1	0	-1.248808	-3.182757	0.763564

	1	2	3
	$\tilde{\nu}$	$\tilde{\nu}$	$\tilde{\nu}$
Frequencies --	19.9541	27.8223	35.5871
Red. masses --	4.4682	3.9039	5.2888
Frc consts --	0.0018	0.0010	0.0039
IR Inten --	0.8672	0.0800	0.0199

HF=-1190.1147633

TRANSITION STATE OF THE INVERSION AT P in I

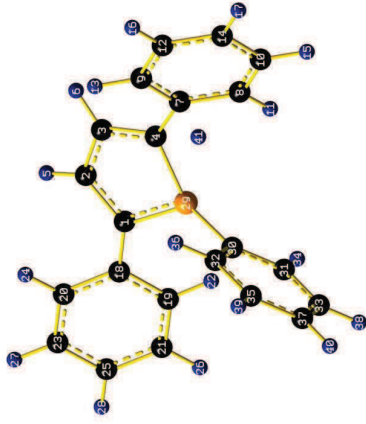


Standard orientation:					
Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	1.324030	1.335979	-0.019846
2	6	0	0.704082	2.590635	-0.006527
3	6	0	-0.704066	2.590637	0.006526
4	6	0	-1.324018	1.335984	0.019848
5	1	0	1.285243	3.507339	-0.039436
6	1	0	-1.285225	3.507342	0.039430
7	6	0	-2.764230	1.067257	0.055458
8	6	0	-3.660130	1.925978	-0.604176
9	6	0	-3.294051	-0.031943	0.751462
10	6	0	-5.031988	1.698086	-0.560617
11	1	0	-3.268514	2.766955	-1.170258
12	6	0	-4.665752	-0.264693	0.783862
13	1	0	-2.622616	-0.695514	1.290624
14	6	0	-5.543186	0.600205	0.130943
15	1	0	-5.704848	2.376611	-1.079546
16	1	0	-5.051158	-1.120128	1.333461
17	1	0	-6.614726	0.420454	0.160464
18	6	0	2.764241	1.067246	-0.055452
19	6	0	3.294054	-0.031996	-0.751397
20	6	0	3.660148	1.926001	0.604127
21	6	0	4.665753	-0.264752	-0.783792
22	1	0	2.622612	-0.695595	-1.290516
23	6	0	5.032005	1.698103	0.560570
24	1	0	3.268540	2.767012	1.170165
25	6	0	5.543195	0.600182	-0.130931
26	1	0	5.051153	-1.120221	-1.333345
27	1	0	5.704871	2.376656	-1.079454
28	1	0	6.614735	0.420425	-0.160449
29	6	0	-0.000004	-1.580277	-0.000001
30	6	0	0.908732	-2.286767	0.805145
31	6	0	-0.908750	-2.286746	-0.805155
32	6	0	0.915344	-3.678339	0.786680
33	1	0	1.604862	-1.747092	1.440243
34	6	0	-0.915387	-3.678318	-0.786700
35	1	0	-1.604865	-1.747052	-1.440252
36	6	0	-0.000029	-4.377282	-0.000012
37	1	0	1.627757	-4.217673	1.405369
38	1	0	-1.627808	-4.217634	-1.405394
39	1	0	-0.000039	-5.464001	-0.000015
40	15	0	0.000004	0.210069	-0.000005

	1	2	3
	A	A	A
Frequencies --	-188.8185	26.0790	36.2397
Red. masses --	20.0295	3.6777	5.1778
Frc consts --	0.4207	0.0015	0.0040
IR Inten --	2.0710	0.9129	0.3257

HF=-1189.7372975

TRANSITION STATE OF THE HYDROGEN SHIFT FROM II into III-



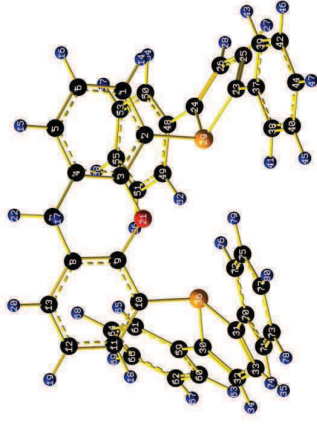
Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	1.455775	-1.254730	-0.051950
2	6	0	0.884992	-2.518664	0.110429
3	6	0	-0.511877	-2.614137	-0.004592
4	6	0	-1.186316	-1.410625	-0.267084
5	1	0	1.507135	-3.399749	0.240026
6	1	0	-1.037582	-3.563578	0.029598
7	6	0	-2.637672	-1.151029	-0.226750
8	6	0	-3.252820	-0.212386	-1.068166
9	6	0	-3.420073	-1.858034	0.698512
10	6	0	-4.622365	0.012005	-0.986186
11	1	0	-2.668502	0.330737	-1.808876
12	6	0	-4.791588	-1.632162	0.771516
13	1	0	-2.952443	-2.569875	1.373083
14	6	0	-5.395944	-0.698452	-0.068107
15	1	0	-5.088488	0.734434	-1.649734
16	1	0	-5.387003	-2.185561	1.431889
17	1	0	-6.466475	-0.525255	-0.009488
18	6	0	-2.876198	-0.914237	-0.046129
19	6	0	3.386804	0.136799	-0.842567
20	6	0	3.756308	-1.642740	-0.773339
21	6	0	4.739525	0.452536	-0.785797
22	1	0	2.728191	0.682193	-1.497113
23	6	0	5.108202	-1.322562	0.808499
24	1	0	3.375371	-2.437819	1.408302
25	6	0	5.604242	-0.276056	0.030655
26	1	0	5.122562	1.259441	-1.403657
27	1	0	5.776146	-1.888360	1.451405
28	1	0	6.661867	-0.030812	0.058783
29	0	0	0.134387	-0.178585	-0.475714
30	6	0	-0.141833	1.521689	-0.009741
31	6	0	0.253506	2.558642	-0.868847
32	6	0	-0.756957	1.793708	1.224005
33	6	0	0.046509	3.876747	-0.476390

	1	2	3
	A	A	A
Frequencies --	-1237.7987	21.5035	28.3312
Red. masses --	1.1757	3.8912	3.8006
Frc consts --	1.0613	0.0011	0.0018
IR Inten --	169.9321	0.0716	0.0635

HF=-1190.0687477

THEORETICAL STRUCTURE Va



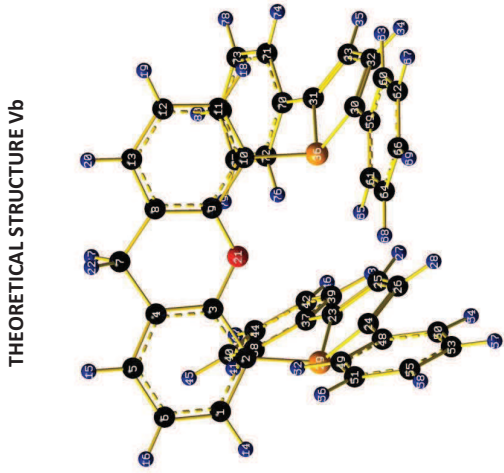
Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	2.924786	2.073263	1.752622
2	6	0	1.970764	1.282266	1.103064
3	6	0	1.131686	0.476555	1.888705
4	6	0	1.244317	0.446285	3.283590
5	6	0	2.197611	1.260205	3.892200
6	6	0	3.039250	2.072504	3.137874
7	6	0	0.380335	-0.486763	4.090118
8	6	0	-0.832919	-0.939169	3.322750
9	6	0	-0.846813	-0.849959	1.927195
10	6	0	-1.922696	-1.345046	1.170846
11	6	0	-3.001832	-1.922013	1.850577
12	6	0	-3.020220	-1.988914	3.239716
13	6	0	-1.937245	-1.498682	3.963777
14	1	0	3.577263	2.700260	1.151146
15	1	0	2.82907	1.244737	4.977027
16	1	0	3.780117	2.698911	3.626760
17	1	0	0.971863	-1.368413	4.385102
18	1	0	-3.835578	-2.311771	1.273702
19	0	0	-3.869823	-2.428654	3.754504
20	1	0	-1.935785	-1.559838	5.050307
21	8	0	0.198745	-0.291693	1.231689
22	1	0	0.076543	-0.003458	5.027528
23	6	0	3.559767	1.340787	-1.301746

24	6	1.652456	3.104853	-1.090210	24
25	6	3.828631	2.560101	-1.856398	25
26	6	2.774390	3.536500	-1.737800	26
27	1	4.745262	2.769778	-2.404597	27
28	15	2.858595	4.525670	-2.183659	28
29	6	1.822972	1.320218	-0.739643	29
30	6	-3.604416	-1.186261	-1.241354	30
31	6	-1.699102	-2.979756	-1.195197	31
32	6	-3.832682	-2.315902	-1.981940	32
33	6	-2.791018	-3.305507	-1.951318	33
34	1	-4.738756	-2.475557	-2.562200	34
35	1	-2.877358	-4.234953	-2.509842	35
36	15	-1.875498	-1.241097	-0.667851	36
37	6	4.460034	0.186609	-1.301637	37
38	6	3.980531	-1.122179	-1.479676	38
39	6	5.845119	0.367296	-1.136813	39
40	6	4.854928	-2.204895	-1.509104	40
41	1	2.916740	-1.283937	-1.634029	41
42	6	6.716473	-0.716352	-1.164710	42
43	4	6.231522	1.368947	-0.965862	43
44	6	6.226459	-2.008829	-1.352937	44
45	1	4.460219	-3.205013	-1.669177	45
46	1	7.783072	-0.551620	-1.031717	46
47	1	6.907829	-2.855445	-1.375329	47
48	6	0.449698	3.893313	-0.826315	48
49	6	-0.825018	3.302303	-0.805210	49
50	6	0.544150	5.276659	-0.587960	50
51	6	-1.962735	4.069792	-0.573985	51
52	1	-0.923393	2.237184	-1.003205	52
53	6	-0.593883	6.041059	-0.357626	53
54	1	1.524669	5.745346	-0.562490	54
55	6	-1.853875	5.441785	-0.351603	55
56	1	-2.938525	3.591670	-0.579949	56
57	1	-0.496241	7.108293	-0.173085	57
58	1	-2.743613	6.040026	-0.171945	58
59	6	-4.512025	-0.038632	-1.123353	59
60	6	-5.542606	0.172265	-2.058299	60
61	6	-4.403175	0.871002	-0.057154	61
62	6	-6.435395	1.228544	-1.920689	62
63	1	-5.631777	-0.489440	-2.916068	63
64	6	-5.298001	1.929222	0.080327	64
65	1	-3.622583	0.735185	0.685883	65
66	6	-6.321202	2.113325	-0.848164	66
67	1	-7.218817	1.368353	-2.661587	67
68	1	-5.197018	2.608357	0.923535	68
69	1	-7.018851	2.939838	-0.741090	69
70	6	-0.544725	-3.828151	-0.907931	70
71	6	-0.633629	-5.228304	-1.025788	71
72	6	0.672339	-3.282765	-0.464370	72
73	6	0.452553	-6.043036	-0.730075	73
74	1	-1.574196	-5.680929	-1.327851	74
75	6	1.754313	-4.101326	-0.153912	75
76	1	0.771414	-2.204559	-0.366335	76
77	6	1.653597	-5.485040	-0.290057	77
78	1	0.356462	-7.121670	-0.828618	78
79	1	2.680333	-3.651475	0.194651	79
80	1	2.498599	-6.124182	-0.046695	80

Frequencies	--	11.1013	2	3
Red. masses	--	6.6724	A	A
Frc cousts	--	0.0007	21.9576	21.9576
IR Inten	--	0.0011	5.0449	5.0449
			0.0014	0.0014
			0.0040	0.0036

HF=-2491.6375732



Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-0.414705	-4.236303	1.411729
2	6	0	-0.360305	-2.945693	0.862199
3	6	0	-0.397815	-1.844261	1.745583
4	6	0	-0.511331	-2.047517	3.126836
5	6	0	-0.541798	-3.349363	3.628414
6	6	0	-0.492157	-4.449578	2.783883
7	6	0	-0.651253	-0.874491	4.055832
8	6	0	-0.182932	0.403537	3.421477
9	6	0	-0.094237	0.503446	2.028114
10	6	0	0.228826	1.725573	1.415362
11	6	0	0.499648	2.830575	2.231253
12	6	0	0.460130	2.734159	3.616387
13	6	0	0.113360	1.520584	4.159804
14	1	0	-0.390425	-5.084155	0.732083
15	1	0	-0.618412	-3.488621	4.705054
16	1	0	-0.521848	-5.458845	3.183959
17	1	0	-1.707794	-0.769242	4.351112
18	1	0	0.747079	3.776336	1.757441
19	1	0	0.684756	3.598804	4.234448
20	1	0	0.054889	1.431389	5.282840
21	8	0	-0.333172	-0.583779	1.209463
22	1	0	-0.098508	-1.062075	4.985328
23	6	0	-1.451662	-1.770965	1.699149
24	6	0	1.164557	-2.005363	-1.572868
25	6	0	-0.737352	-0.940360	-2.520828
26	6	0	0.692317	-1.069177	-2.452198
27	1	0	-1.195895	-0.226345	-3.200090
28	1	0	1.339188	-0.453591	-3.072677
29	15	0	-0.269261	-2.943241	-0.974995
30	6	0	1.656675	3.035861	-0.743451
31	6	0	-0.942294	3.258308	-0.729858
32	6	0	1.164440	4.191391	-1.289028
33	6	0	-0.268631	4.315575	-1.278883
34	1	0	1.797770	4.953443	-1.738765
35	1	0	-0.768203	5.179458	-1.712851
36	15	0	0.256129	1.921124	-0.414179
37	6	0	-2.912559	-1.889921	-1.625061
38	6	0	-3.530889	-2.638788	-0.608208
39	6	0	-3.747239	-1.268135	-2.573118
40	6	0	-4.915526	-2.757205	-0.537693

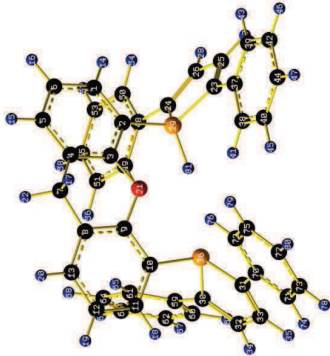
		2		3		A		
		A		A		A		
1								
41	1	0	-2.918600	-3.132511	0.140897	0.140898		
42	6	0	-5.130466	-1.385015	-2.501835	-2.501835		
43	1	0	-3.308168	-0.697137	-3.385678	-3.385678		
44	6	0	-5.725503	-2.130587	-1.483206	-1.483206		
45	1	0	-5.362481	-3.344284	0.260926	0.260926		
46	1	0	-5.747576	-0.895863	3.251461	3.251461		
47	1	0	-6.807021	-2.226214	-1.431851	-1.431851		
48	6	0	2.568796	-2.390500	-1.382904	-1.382904		
49	6	0	3.006370	-3.009930	-0.194776	-0.194776		
50	6	0	3.521418	-2.169805	-2.394836	-2.394836		
51	6	0	4.338003	-3.367690	-0.022751	-0.022751		
52	1	0	2.296186	-3.179488	0.607135	0.607135		
53	6	0	4.852490	-2.532466	-2.220921	-2.220921		
54	1	0	3.207208	-1.731835	-3.338022	-3.338022		
55	6	0	5.269791	-3.135056	-1.033453	-1.033453		
56	1	0	4.648362	-3.836679	0.907804	0.907804		
57	1	0	5.565287	-2.355017	-3.022517	-3.022517		
58	1	0	6.308579	-3.426657	-0.901263	-0.901263		
59	6	0	3.065133	2.680132	-0.578847	-0.578847		
60	6	0	4.048350	3.681157	-0.464720	-0.464720		
61	6	0	3.479123	1.339538	-0.501277	-0.501277		
62	6	0	5.388845	3.352061	-0.301840	-0.301840		
63	1	0	3.750310	4.726358	-0.480416	-0.480416		
64	6	0	4.820694	1.011454	-0.331514	-0.331514		
65	1	0	2.743687	0.544590	-0.597063	-0.597063		
66	6	0	5.783313	2.015090	-0.234881	-0.234881		
67	1	0	6.128942	4.144108	-0.214493	-0.214493		
68	1	0	5.110346	-0.034642	-0.283865	-0.283865		
69	1	0	6.831541	1.752280	-0.102460	-0.102460		
70	6	0	-2.385938	3.146915	-0.532340	-0.532340		
71	6	0	-3.180953	4.300715	-0.395329	-0.395329		
72	6	0	-3.019834	1.895878	-0.442423	-0.442423		
73	6	0	-4.553160	4.204444	-0.197265	-0.197265		
74	1	0	-2.708937	5.279470	-0.419380	-0.419380		
75	6	0	-4.393130	1.801175	-0.237875	-0.237875		
76	1	0	-2.432856	0.987569	-0.554244	-0.554244		
77	6	0	-5.167743	2.953890	-0.117920	-0.117920		
78	1	0	-5.145006	5.110707	-0.091965	-0.091965		
79	1	0	-4.856728	0.820000	-0.183330	-0.183330		
80	1	0	-6.240545	2.879961	0.041570	0.041570		

		1	2		3		A	
		A		A		A		
Frequencies	--		7.5585		9.3236		16.9624	
Red. masses	--		5.7859		4.4029		5.6262	
Frc consts	--		0.0002		0.0002		0.0010	
IR Inten	--		0.0051		0.0255		0.0559	

		A		A		A		
		9.3236		4.4029		5.6262		
		0.0002		0.0002		0.0010		
		0.0255		0.0255		0.0559		

HF=-2491.6329282

THEORETICAL STRUCTURE Via



Standard orientation:					

Center	Atomic	Atomic	Coordinates (Angstroms)		
Number	Number	Type	X	Y	Z

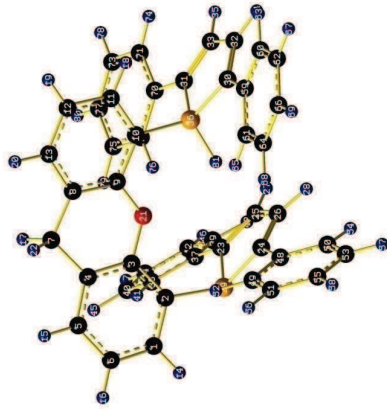
1	6	0	-1.539103	3.258975	1.854383
2	6	0	-0.832431	2.208021	1.251774
3	6	0	-0.421816	1.234078	2.057134
4	6	0	-0.303712	1.286335	3.450269
5	6	0	-1.027615	2.331507	4.021505
6	6	0	-1.638440	3.313229	3.238205
7	6	0	0.430881	0.239143	4.249973
8	6	0	0.589115	-1.037624	3.459146
9	6	0	0.599344	-0.978776	2.065443
10	6	0	0.746414	-2.109401	1.254845
11	6	0	0.924395	-3.344786	1.891547
12	6	0	0.925234	-3.434015	3.280265
13	6	0	0.746660	-2.288432	4.055255
14	1	0	-2.020173	4.015580	1.241280
15	1	0	-1.107647	2.384324	5.104701
16	1	0	-2.192898	4.117975	3.710163
17	1	0	1.423199	0.628966	4.525785
18	1	0	1.045291	-4.238175	1.285687
19	1	0	1.056846	-4.398486	3.761618
20	1	0	0.736581	-2.363144	5.140122
21	8	0	0.455152	0.240865	1.417871
22	1	0	-0.092185	0.042523	5.192405
23	6	0	0.419983	3.325941	-1.291108
24	6	0	-2.185969	2.650013	-1.398233
25	6	0	-0.376407	4.063119	-2.110777
26	6	0	-1.785925	3.695336	-2.171405
27	1	0	0.011720	4.869428	-2.726917
28	1	0	-2.465374	4.218432	-2.838658
29	15	0	-0.690885	2.102570	-0.530837
30	6	0	-0.388698	-3.324923	-1.162095
31	6	0	2.151992	-2.643376	-1.276902
32	6	0	0.382311	4.072006	-1.997267
33	6	0	1.784423	-3.697903	-2.059601
34	1	0	0.013430	-4.917411	-2.566345
35	1	0	2.492375	-4.252888	-2.670723
36	15	0	0.625635	-1.924169	-0.576789
37	6	0	1.844542	3.468802	-1.016025
38	6	0	2.624863	2.369445	-0.621583
39	6	0	2.466292	4.722521	-1.165849
40	6	0	3.990757	2.514536	-0.405019
41	1	0	2.175649	1.384831	-0.513491
42	6	0	3.829810	4.862759	-0.944794
43	1	0	1.872109	5.592109	-1.432914

44	6	0	4.596996	3.759240	-0.566960
45	1	0	4.580512	1.646894	-0.125498
46	1	0	4.295149	5.837648	-1.059509
47	1	0	5.663948	3.871901	-0.396465
48	6	0	-3.514583	2.068045	-1.244548
49	6	0	-3.683179	0.721897	-0.879983
50	6	0	-4.658421	2.853153	-1.480170
51	6	0	-4.955812	0.171936	-0.772921
52	1	0	-2.819390	0.081633	-0.712595
53	6	0	-5.927383	2.300056	-1.370662
54	1	0	-4.550068	3.905436	-1.728721
55	6	0	-6.080568	0.957741	-1.018897
56	1	0	-5.061913	-0.876017	-0.509493
57	1	0	-6.800931	2.919770	-1.552263
58	1	0	-7.074628	0.527935	-0.934198
59	6	0	-1.825973	-3.510109	-0.926235
60	6	0	-2.632056	-4.156992	-1.881399
61	6	0	-2.436239	-3.083383	0.266092
62	6	0	-3.980863	-4.392065	-1.641973
63	1	0	-2.198055	-4.464052	-2.828757
64	6	0	-3.787817	-3.320949	0.506117
65	1	0	-1.839447	-2.598105	1.032950
66	6	0	-4.566619	-3.880409	-0.444054
67	1	0	-4.579399	-4.896318	-2.396001
68	1	0	-4.228570	-3.005468	1.448739
69	1	0	-5.618479	-4.175441	-0.253091
70	6	0	-3.508083	-2.088412	-1.167797
71	6	0	4.369313	-2.094337	-2.279339
72	6	0	3.998972	-1.582663	0.047561
73	6	0	5.676460	-1.631082	-2.174234
74	1	0	3.999989	-2.451462	-3.236963
75	6	0	5.310150	-1.124062	0.152488
76	1	0	3.363072	-1.590841	0.927958
77	6	0	6.155141	-1.146671	-0.956897
78	1	0	6.323406	-1.645423	-3.047352
79	1	0	5.678922	-0.766439	1.110978
80	1	0	7.179528	-0.793943	-0.873152
81	1	0	-0.320091	0.778948	-0.859496

Frequencies -- 10.8342
Red. masses -- 6.4875
Frc consts -- 0.0004
IR Inten -- 0.1515

HF=-2 492.0164976

THEORETICAL STRUCTURE Vib



Standard orientation:

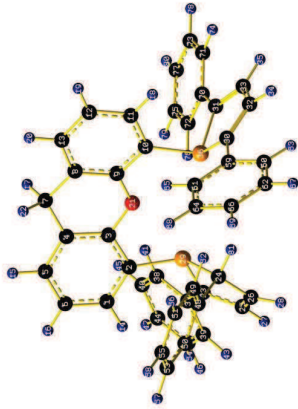
Center Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
		X	Y	Z
1	6	-0.948128	-4.191032	1.152829
2	6	-0.726116	-2.875944	0.716587
3	6	-0.581642	-1.876487	1.696554
4	6	-0.668474	-2.171690	3.057796
5	6	-0.874118	-3.497929	3.446233
6	6	-1.015000	-4.509047	2.505923
7	6	-0.584984	-1.078593	4.089621
8	6	0.026725	0.175443	3.531969
9	6	0.069942	0.366655	2.148067
10	6	0.560731	1.575776	1.621455
11	6	1.031138	2.578804	2.481530
12	6	1.017429	2.379029	3.853718
13	6	0.514493	1.183673	4.362607
14	1	-1.064437	-4.971510	0.406077
15	1	-0.932755	-3.727421	4.507770
16	1	-1.179525	-5.535106	2.819973
17	1	-1.594613	-0.851158	4.465393
18	0	1.415631	3.507592	2.069070
19	1	1.390626	3.147690	4.522538
20	1	0.488650	1.026647	5.438455
21	8	-0.354866	-0.580034	1.258771
22	1	-0.011462	-1.423276	4.958502
23	6	-1.766216	-1.378996	-1.717853
24	6	0.826393	-1.857573	-2.548638
25	6	-1.006106	-0.592616	-2.548688
26	0	0.409491	-0.855358	-2.536688
27	1	-1.428669	0.171183	-3.197132
28	1	1.087463	-0.311949	-3.192357
29	15	-0.673023	-2.689629	-1.109031
30	6	2.058105	2.766688	-0.705518
31	6	-0.599052	3.216976	-0.659747
32	6	1.615345	3.916005	-1.284357
33	6	0.179778	4.160390	-1.256414
34	1	2.284092	4.623943	-1.765817
35	0	-0.232386	5.052258	-1.709585
36	15	0.559923	1.916568	-0.132526
37	6	-3.230394	-1.361546	-1.599638

38	6	-3.878312	-1.905607	-0.477153
39	0	-4.029550	-0.802480	-2.613764
40	0	-5.266235	-1.885383	-0.367915
41	0	-2.250752	-2.352037	0.319697
42	0	-5.414814	-0.776483	-2.502082
43	0	-3.562798	-0.410952	-3.512969
44	0	-6.041680	-1.315854	-1.378124
45	0	-5.743007	-2.317413	0.507161
46	0	-6.009409	-0.348087	-3.304520
47	0	-7.125223	-1.306214	-1.297828
48	0	-2.193379	-2.382289	-1.569472
49	0	2.616751	-3.049114	-0.406655
50	0	3.114908	-2.244092	-2.623801
51	0	3.909756	-3.554609	-0.300524
52	0	1.926157	-3.174648	0.422242
53	0	4.407207	-2.744908	-2.514999
54	0	2.803284	-1.771687	-3.551071
55	0	4.811668	-3.404357	-1.353473
56	0	4.210538	-4.074404	0.605449
57	0	5.096226	-2.637386	-3.348453
58	0	5.816785	-3.810008	-1.276228
59	0	3.417564	2.270163	-0.534489
60	0	4.512710	3.150656	-0.621847
61	0	3.665414	0.912386	-0.272941
62	0	5.809210	2.679380	-0.467235
63	0	4.345356	4.210992	-0.789160
64	0	4.965586	0.444249	-0.118413
65	0	2.844100	0.201456	-0.218617
66	0	6.040993	1.325301	-0.215804
67	0	6.643340	3.372182	-0.533459
68	0	5.133116	-0.612324	0.066034
69	0	7.057116	0.961387	-0.092821
70	0	-2.036957	3.213410	-0.423407
71	0	-2.762753	4.419499	-0.461598
72	0	-2.727016	2.020950	-0.149215
73	0	-4.134173	4.423002	-0.248434
74	0	-2.246517	5.359480	-0.634816
75	0	-4.101712	2.028684	0.061730
76	0	-2.198473	1.070739	-0.133688
77	0	-4.809094	3.228394	0.012281
78	0	-4.679121	5.362372	-0.276426
79	0	-4.618125	1.092356	0.250069
80	0	-5.862565	3.235549	0.178737
81	0	0.360251	0.717929	-0.851811

Frequencies	--	9.2778	14.8278	25.5988
Red. masses	--	5.9872	6.2901	4.7009
Frc consts	--	0.0003	0.0008	0.0018
IR Inten	--	0.0401	0.2686	0.0185

HF=-2492.0135488

THEORETICAL STRUCTURE Vila-R



Standard orientation:

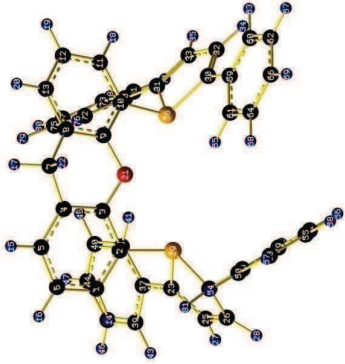
		Coordinates (Angstroms)			
Center Number	Atomic Number	Atomic Type	X	Y	Z
1	6	0	-3.277389	-1.068009	1.688276
2	6	0	-2.136738	-0.507665	1.097842
3	6	0	-1.066020	-0.102586	1.917750
4	6	0	-1.124288	-0.221399	3.307681
5	6	0	-2.271152	-0.789364	3.861363
6	6	0	-3.383336	-1.213837	3.068595
7	6	0	0.006902	0.305814	4.152380
8	6	0	1.249855	0.581603	3.341494
9	6	0	1.199084	0.625270	1.947642
10	6	0	2.327412	0.884431	1.158857
11	6	0	3.537167	1.140332	1.814500
12	6	0	3.615961	1.109942	3.203320
13	6	0	2.479709	0.822474	3.954820
14	0	0	-4.109084	-1.389610	1.070244
15	1	0	-2.331335	-0.897029	4.942120
16	1	0	-4.214436	-1.659900	3.529038
17	1	0	-0.318518	1.230013	4.653839
18	1	0	4.422344	1.348958	1.220451
19	1	0	4.562110	1.304357	3.699581
20	1	0	2.540805	0.789885	5.040374
21	8	0	0.011189	0.409806	1.267909
22	1	0	0.235180	-0.405635	4.956105
23	6	0	-3.446405	-0.303438	-1.563313
24	6	0	-1.114363	-1.574108	-1.649616
25	6	0	-3.194769	-1.024549	-2.783970
26	6	0	-1.983279	-1.638610	-2.852446
27	1	0	-3.889007	-1.005712	-3.618051
28	1	0	-1.612972	-2.111243	-3.759062
29	15	0	-1.932821	-0.193446	-0.665765
30	6	0	3.801508	0.184396	-1.275197
31	6	0	2.628435	2.530434	-1.204083
32	6	0	4.414743	1.177893	-1.986513
33	6	0	3.776835	2.469861	-1.940278
34	1	0	5.330045	1.023197	-2.553290
35	1	0	4.183574	3.322135	-2.479697
36	15	0	2.202903	0.832947	-0.681577
37	6	0	-4.693166	0.365660	-1.276834
38	6	0	-4.765315	1.400932	-0.317067
39	6	0	-5.877217	-0.014769	-1.949920
40	6	0	-5.968786	2.031270	-0.048502
41	1	0	-3.862480	1.728289	0.190713
42	6	0	-7.082667	0.608509	-1.663294
43	1	0	-5.857145	-0.824728	-2.672385

44	6	-7.130909	1.635376	-0.718221
45	1	-6.006637	2.838060	0.677172
46	1	-7.987014	0.237523	-2.177499
47	1	-8.073738	2.132174	-0.505341
48	6	-0.996275	-2.890242	-0.886330
49	6	0.270120	-3.37191	-0.502572
50	6	-2.121812	-3.664042	-0.584414
51	6	0.406906	-4.546802	0.177190
52	1	1.154414	-2.750836	-0.739633
53	6	-1.980219	-4.870955	0.093783
54	1	-3.111381	-3.334686	-0.892134
55	6	-0.714674	-5.315301	0.477474
56	1	1.398388	-4.886794	0.462064
57	1	-2.859404	-5.469799	0.315135
58	1	-6.051154	-6.260294	1.002011
59	6	4.239240	-1.215202	-1.192053
60	6	5.014947	-1.790601	-2.214783
61	6	3.922656	-2.014345	-0.079391
62	1	5.471322	-3.100639	-2.118934
63	6	5.246161	-1.208269	-3.102503
64	6	4.381020	-3.326294	0.015374
65	1	3.344225	-1.591207	0.737166
66	6	5.158866	-3.876139	-1.002202
67	1	6.068707	-3.520803	-2.923649
68	1	4.145508	-3.914547	0.899129
69	1	5.519649	-4.898311	-0.926729
70	6	1.812067	3.714887	-0.944386
71	6	2.392786	4.996590	-0.942144
72	6	0.436173	3.614063	-0.677094
73	6	1.624016	6.129364	-0.702774
74	1	3.462029	5.098764	-1.105999
75	6	-0.330288	4.748992	-0.431528
76	1	-0.037270	2.634725	-0.685180
77	6	0.257450	6.012723	-0.446489
78	1	2.095942	7.108366	-0.704917
79	1	-1.394925	4.648214	-0.234469
80	1	-0.341280	6.899112	-0.255490
81	1	-0.105462	-1.249231	-1.936009

Frequencies --	10.8006	12.3678	13.3360
Red. masses --	5.9354	6.0464	6.0374
Frc consts --	0.0004	0.0005	0.0006
IR Inten --	0.1368	0.1430	0.2360

HF=-2492.0061143

THEORETICAL STRUCTURE Vila-S



Standard orientation:

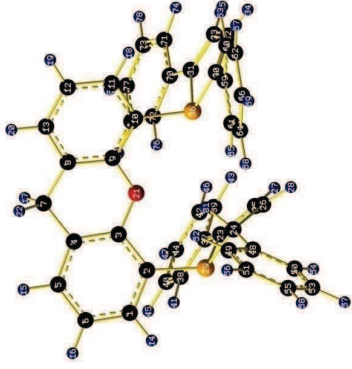
Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	0.944356	-3.364902	2.114478
2	6	0	0.812388	-2.138858	1.442494
3	6	0	0.469839	-0.994875	2.183380
4	6	0	0.318555	-1.044648	3.574513
5	6	0	0.442458	-2.280188	4.204903
6	6	0	0.745024	-3.438786	3.486533
7	6	0	0.093490	0.246479	4.318895
8	6	0	-0.601423	1.261283	3.446422
9	6	0	-0.465060	1.174185	2.060021
10	6	0	-1.086786	2.070333	1.183305
11	6	0	-1.828403	3.118143	1.744123
12	6	0	-1.969930	3.235770	3.123025
13	6	0	-1.370869	2.301291	3.965384
14	1	0	1.195687	-4.263401	1.556229
15	0	0	0.312949	-2.334633	5.283335
16	1	0	0.837142	-4.390698	4.000452
17	1	0	-0.483097	0.067177	5.233282
18	1	0	-2.312142	3.831628	1.083121
19	1	0	-2.554962	4.049132	3.542055
20	1	0	-1.493031	2.381910	5.043074
21	8	0	0.300910	0.165240	1.492487
22	1	0	1.068065	0.643427	4.644545
23	6	0	0.457868	-3.346466	-1.170691
24	6	0	2.946717	-2.609589	-0.650348
25	6	0	1.444268	-3.990105	-1.975148
26	6	0	2.723755	-3.565201	-1.757826
27	1	0	1.188597	-4.713504	-2.743905
28	1	0	3.555114	-3.850780	-2.398754
29	15	0	1.179070	-1.944253	-0.329356
30	6	0	-0.223650	3.330616	-1.275146
31	6	0	-2.615695	2.257841	-1.305825
32	6	0	-1.130372	3.941364	-2.094646
33	6	0	-2.441697	3.344353	-2.117728
34	1	0	-0.892012	4.806944	-2.708258
35	1	0	-3.233408	3.751803	-2.742406
36	15	0	-0.982660	1.798348	-0.637741
37	6	0	-0.935592	-3.700445	-1.165359
38	6	0	-1.921140	-2.754047	-0.801446
39	6	0	-1.343872	-5.004857	-1.532628
40	6	0	-3.262918	-3.098866	-0.811342

41	1	0	-1.631885	-1.731468	-0.571023
42	6	0	-2.685377	-5.349398	-1.515737
43	1	0	-0.601126	-5.753876	-1.731002
44	6	0	-3.645837	-4.396613	-1.161969
45	1	0	-4.011253	-2.351236	-0.566234
46	1	0	-2.989042	-6.357478	-1.781509
47	1	0	-4.698664	-4.664955	-1.168913
48	1	0	4.052107	-1.615742	-0.872201
49	6	0	4.085936	-0.849060	-2.044128
50	6	0	5.070493	-1.466124	-0.074380
51	6	0	5.128750	0.044044	-2.269621
52	1	0	3.286277	-0.941254	-2.777169
53	6	0	6.114043	-0.571407	-0.152046
54	1	0	5.053914	-2.056385	0.988246
55	6	0	6.146528	0.181474	-1.325004
56	1	0	5.144776	0.636493	-3.179778
57	1	0	6.904107	-0.466791	0.586226
58	1	0	6.961936	0.876998	-1.502527
59	6	0	1.148809	3.753704	-1.005017
60	6	0	1.525795	5.101252	-1.156028
61	6	0	2.123448	2.841252	-0.566569
62	6	0	2.827568	5.512139	-0.896164
63	1	0	0.762356	5.834747	-1.455778
64	6	0	3.424472	3.255848	-0.299207
65	1	0	1.860919	1.791680	-0.453801
66	6	0	3.784450	4.592087	-0.465803
67	1	0	3.094178	6.558805	-1.017425
68	1	0	4.161164	2.529606	0.033821
69	1	0	4.799908	4.917436	-0.256111
70	6	0	-3.847144	1.469275	-1.170190
71	6	0	-4.800202	1.432784	-2.204435
72	6	0	-4.129149	0.753088	0.006359
73	6	0	-5.991934	0.731005	-2.059788
74	1	0	-4.594635	1.948123	-3.138582
75	6	0	-5.324792	0.052217	0.151918
76	1	0	-3.423567	0.781053	0.832079
77	6	0	-6.263824	0.038515	-0.879390
78	1	0	-6.711228	0.721631	-2.874599
79	1	0	-5.532576	-0.466335	1.085254
80	1	0	-7.200387	-0.500322	-0.763028
81	1	0	3.130399	-3.179764	0.273408

Frequencies	--	9.9290	23.3245
Red. masses	--	6.8140	5.5718
Frc consts	--	0.0004	0.0018
IR Inten	--	0.2658	0.0251

HF=-2492.0097623

THEORETICAL STRUCTURE VIIb-R



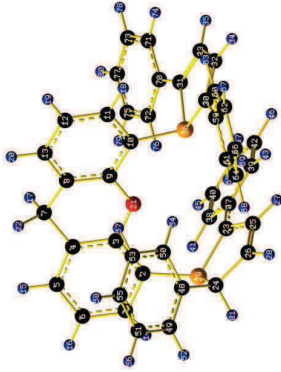
Standard orientation:					
Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-1.530047	-3.775050	1.876536
2	6	0	-1.124650	-2.601739	1.218716
3	6	0	-0.946377	-1.419510	1.972465
4	6	0	-1.194417	-1.421757	3.349094
5	6	0	-1.601551	-2.607257	3.963616
6	6	0	-1.773923	-3.783396	3.243639
7	6	0	-1.056931	-0.152002	4.141374
8	6	0	-0.225339	0.873228	3.424082
9	6	0	-0.032426	0.791050	2.043484
10	6	0	0.638477	1.800194	1.334656
11	6	0	1.159746	2.879402	2.059047
12	6	0	1.023864	2.953614	3.439948
13	6	0	0.327629	1.954761	4.110904
14	1	0	-1.639767	-4.691292	1.301711
15	1	0	-1.784781	-2.597337	5.035695
16	1	0	-2.083819	-4.696622	3.741543
17	1	0	-2.057492	0.263753	4.338321
18	1	0	1.676418	3.667100	1.518993
19	1	0	1.443710	3.792231	3.987181
20	1	0	0.191607	2.013916	5.188367
21	8	0	-0.522093	-0.295898	1.314125
22	1	0	-0.624432	-0.371587	5.124879
23	6	0	-1.731554	-1.687635	-1.568964
24	6	0	0.845063	-2.035236	-1.059119
25	6	0	-0.855208	-1.104664	-2.525979
26	6	0	0.476310	-1.321323	-2.296927
27	1	0	-1.212273	-0.557323	-3.382495
28	1	0	-1.247109	-1.030052	-3.006600
29	15	0	-0.794427	-2.824533	-0.550566
30	6	0	2.347205	2.600583	-0.902229
31	6	0	-0.195774	3.219143	-1.051216
32	6	0	2.054111	3.729297	-1.616488
33	6	0	0.658109	4.069780	-1.697239
34	1	0	2.813526	4.321674	-2.121676
35	1	0	0.327385	4.945815	-2.249955
36	15	0	0.776302	1.772432	-0.499435
37	6	0	-3.163331	-1.524746	-1.570909
38	6	0	-3.996855	-2.433150	-0.878079

39	6	0	-3.767348	-0.463231	-2.284207
40	6	0	-5.373959	-2.291545	-0.906509
41	1	0	-3.556804	-3.272107	-0.346972
42	6	0	-5.146646	-0.323081	-2.303205
43	1	0	-3.152800	0.275323	-2.787721
44	6	0	-5.952220	-1.237959	-1.621574
45	1	0	-6.003213	-3.006434	-0.385071
46	1	0	-5.596000	0.503512	-2.844786
47	1	0	-7.033241	-1.132490	-1.648689
48	6	0	2.044360	-2.93787	-1.112777
49	6	0	2.2911667	-3.020320	-0.017669
50	6	0	2.292452	-3.732327	-2.240145
51	6	0	4.012866	-3.873104	-0.052658
52	1	0	2.727330	-2.412814	0.865813
53	6	0	3.398212	-4.577006	-2.277725
54	1	0	1.612824	-3.698044	-3.089912
55	6	0	4.260514	-4.649056	-1.184058
56	1	0	4.677847	-3.929914	0.804674
57	1	0	3.582913	-5.184588	-3.159117
58	1	0	5.120415	-5.312242	-1.212269
59	6	0	3.685871	2.074361	-0.634856
60	6	0	4.775007	2.954895	-0.497504
61	6	0	3.931776	0.698704	-0.488532
62	6	0	6.056147	2.474263	-0.252204
63	1	0	4.606030	4.026517	-0.561641
64	6	0	5.213623	0.218268	-0.251360
65	1	0	3.112640	-0.005133	-0.621761
66	6	0	6.283237	1.103390	-0.128224
67	1	0	6.880670	3.174559	-0.147759
68	1	0	5.377327	-0.852716	-0.166633
69	1	0	7.284922	0.729643	0.065048
70	6	0	-1.639489	3.376228	-0.882874
71	6	0	-2.269920	4.606215	-1.154947
72	6	0	-2.438882	2.329115	-0.393138
73	6	0	-3.634953	4.772602	-0.959326
74	1	0	-1.679533	5.449246	-1.501387
75	6	0	-3.804494	2.501177	-0.183638
76	1	0	-1.983349	1.367700	-0.167263
77	6	0	-4.412346	3.721867	-0.469599
78	1	0	-4.093205	5.734020	-1.175796
79	1	0	-4.394870	1.677386	0.208953
80	1	0	-5.477065	3.859674	-0.301954
81	1	0	0.960954	-1.286277	-0.276201

Frequencies	--	7.2784	A	1	3
Red. masses	--	5.6783	A	2	3
Frc consts	--	0.0009	A	2	3
IR Inten	--	0.1650	A	2	3

HF=-2492.0098108

THEORETICAL STRUCTURE VIIb-S



Standard orientation:

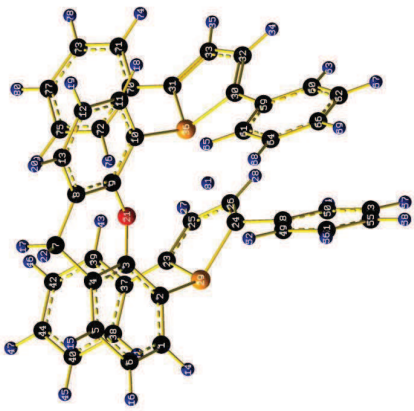
Center		Atomic		Coordinates (Angstroms)		
Number	Atomic Number	Type	X	Y	Z	
1	6	0	1.813119	-4.277386	0.113471	
2	6	0	1.254420	-3.004646	-0.098716	
3	6	0	0.809764	-2.251709	1.012737	
4	6	0	0.997695	-2.750955	2.306477	
5	6	0	1.584465	-4.005380	2.477430	
6	6	0	1.978515	-4.782950	1.395339	
7	6	0	0.559456	-1.943053	3.495737	
8	6	0	0.322601	-0.501140	3.143477	
9	6	0	0.059080	-0.135538	1.821261	
10	6	0	-0.370083	1.161168	1.494454	
11	6	0	-0.422493	2.115521	2.518929	
12	6	0	-0.075402	1.791839	3.824847	
13	6	0	0.273114	0.480820	4.131761	
14	1	0	2.131536	-4.864336	-0.744185	
15	1	0	1.722857	-4.377464	3.490108	
16	1	0	2.417341	-5.763789	1.547589	
17	1	0	-0.368533	-2.369128	3.908006	
18	1	0	-0.754042	3.120893	2.277342	
19	1	0	-0.110258	2.547411	4.603979	
20	1	0	0.493849	0.201042	5.159395	
21	8	0	0.193522	-1.054617	0.782694	
22	1	0	1.307713	-2.023761	4.293587	
23	6	0	0.090563	-1.363081	-2.380508	
24	6	0	2.754475	-1.251283	-2.135351	
25	6	0	0.712016	-0.226705	-2.999651	
26	6	0	2.067190	-0.172850	-2.894557	
27	1	0	0.150822	0.498111	-3.578875	
28	1	0	2.660857	0.568032	-3.425956	
29	15	0	1.363080	-2.475514	-1.821918	
30	6	0	-0.774891	3.360346	-0.406188	
31	6	0	-2.809843	1.803917	0.139383	
32	6	0	-2.006234	3.950438	-0.476555	
33	6	0	-3.124758	3.096331	-0.172947	
34	1	0	-2.145824	4.987465	-0.774028	
35	15	0	-4.144258	3.473844	-0.204230	
36	6	0	-1.021215	1.569079	-0.177808	
37	6	0	-1.310123	-1.670061	-2.472511	
38	6	0	-1.783802	-2.965619	-2.152685	
39	6	0	-2.242085	-0.704384	-2.923930	
40	6	0	-3.124579	-3.280821	-2.283986	
41	1	0	-1.082586	-3.732806	-1.835511	
42	6	0	-3.584120	-1.024370	-3.046475	
43	1	0	-1.915839	0.305698	-3.143677	
44	6	0	-4.027678	-2.311195	-2.732519	

45	1	0	-3.471636	-4.283321	-2.052899	
46	1	0	-4.290538	-0.271410	-3.381211	
47	1	0	-5.079592	-2.560713	-2.838820	
48	6	0	3.593323	-0.835996	-0.939061	
49	6	0	4.840441	-1.442261	-0.743819	
50	6	0	3.152816	0.131825	-0.036003	
51	6	0	5.634875	-1.079187	-0.341396	
52	1	0	5.197554	-2.193829	-1.444859	
53	6	0	3.952474	0.499351	1.043284	
54	1	0	2.187279	0.607654	-0.173770	
55	6	0	5.193709	-0.105702	1.235690	
56	1	0	6.603175	-1.551905	0.480349	
57	1	0	3.603253	1.265760	1.729192	
58	1	0	5.817924	0.185005	2.076013	
59	6	0	0.507831	4.029139	-0.628709	
60	6	0	0.679776	5.371572	-0.244243	
61	6	0	1.599742	3.367748	-1.213066	
62	6	0	1.889998	6.024340	-0.450439	
63	1	0	-0.139041	5.895998	0.241148	
64	6	0	2.813521	4.018743	-1.411508	
65	1	0	1.477460	2.338185	-1.539984	
66	6	0	2.964331	5.351858	-1.033430	
67	1	0	1.999173	7.061155	-0.143509	
68	1	0	3.644758	3.485999	-1.866538	
69	1	0	3.911195	5.861656	-1.187663	
70	6	0	-3.726786	0.762532	0.600069	
71	6	0	-4.993609	1.098883	1.116224	
72	6	0	-3.364231	-0.594984	0.591158	
73	6	0	-5.862573	0.119131	1.579486	
74	1	0	-5.289218	2.142200	1.178269	
75	6	0	-4.231443	-1.574606	1.065699	
76	1	0	-2.393417	-0.886734	0.198714	
77	6	0	-5.487197	-1.225094	1.558168	
78	1	0	-6.833293	0.407163	1.974349	
79	1	0	-3.923651	-2.617159	1.050506	
80	1	0	-6.163939	-1.988820	1.931636	
81	1	0	3.438502	-1.741317	-2.848779	

Frequencies --	14.4758	21.0546	25.4624
Red. masses --	5.6994	5.0006	5.1502
Frc cousts --	0.0007	0.0013	0.0020
IR Inten --	0.0239	0.0613	0.1489

HF=-2491.9991506

THEORETICAL STRUCTURE Vib_TS_VIIB-R



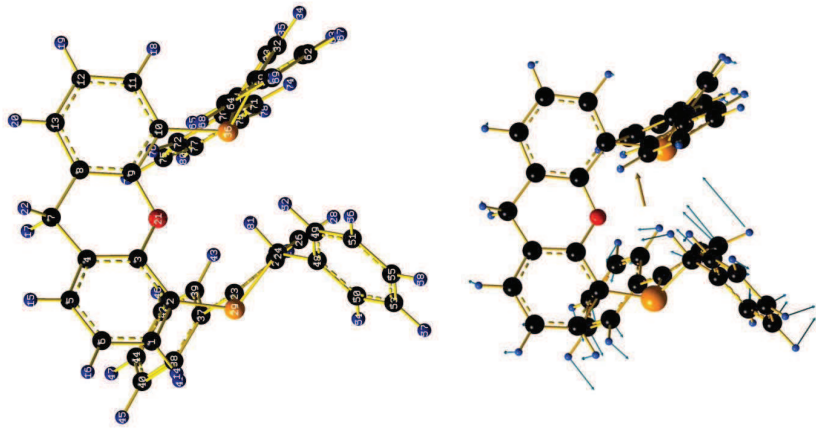
Standard orientation:				Coordinates (Angstroms)		
Center Number	Atomic Number	Atomic Type	X	Y	Z	
1	6	0	-1.669275	-3.841218	0.751173	
2	6	0	-1.346702	-2.502720	0.479081	
3	6	0	-1.219155	-1.630885	1.567208	
4	6	0	-1.454223	-2.032235	2.882742	
5	6	0	-1.775247	-3.370790	3.112135	
6	6	0	-1.875825	-4.275095	2.057793	
7	6	0	-1.384357	-0.993298	3.977237	
8	6	0	-0.371999	0.067972	3.626795	
9	6	0	-0.134461	0.323385	2.277022	
10	6	0	0.824422	1.246064	1.848504	
11	6	0	1.515144	1.995061	2.811047	
12	6	0	1.268211	1.779709	4.162696	
13	6	0	0.348080	0.808780	4.562845	
14	1	0	-1.753216	-4.544049	-0.073692	
15	1	0	-1.950912	-3.704553	4.132064	
16	1	0	-2.118120	-5.315191	2.252771	
17	1	0	-2.376050	-0.532013	4.105229	
18	1	0	2.259236	2.722192	2.498381	
19	1	0	1.806517	2.356040	4.908815	
20	1	0	0.182577	0.626753	5.622029	
21	8	0	-0.833570	-0.339467	1.295952	
22	1	0	-1.135504	-1.459579	4.936566	
23	6	0	-2.460177	-0.830818	-1.726832	
24	6	0	0.171396	-0.966515	-1.852319	
25	6	0	-1.860604	0.081638	-2.595405	
26	6	0	-0.474311	-0.056176	-2.728535	
27	1	0	-2.425672	0.807423	-3.172204	
28	1	0	0.086196	0.520632	-3.460491	
29	15	0	-1.219305	-2.045705	-1.283000	
30	6	0	2.953446	1.563448	-0.268412	
31	6	0	0.689091	2.927441	-0.639171	
32	6	0	3.031170	2.678547	-1.053050	
33	6	0	1.805832	3.419780	-1.252088	
34	1	0	3.964301	3.024747	-1.488954	
35	1	0	1.804346	4.333399	-1.840369	
36	15	0	1.184044	1.331430	0.077430	
37	6	0	-3.875711	-0.861683	-1.369099	

38	6	-4.510189	-2.051154	-0.984274
39	6	-4.648885	0.313435	-1.474594
40	6	-5.864712	-2.065191	-0.677110
41	1	-3.944122	-2.972178	-0.943889
42	6	-6.002591	0.295625	-1.163384
43	1	-4.176707	1.248840	-1.759962
44	6	-6.615991	-0.892709	-0.764325
45	1	-6.339748	-2.995939	-0.380279
46	1	-6.583072	1.211443	-1.232701
47	1	-7.676089	-0.906027	-0.527101
48	6	1.494748	-1.582272	-2.160669
49	6	2.196297	-2.250032	-1.147134
50	6	2.055941	-1.533693	-3.444856
51	6	3.422239	-2.854862	-1.407711
52	1	1.773795	-2.302221	-0.145770
53	6	3.287417	-2.129220	-3.702389
54	1	1.515590	-1.057373	-4.258298
55	6	3.973613	-2.792472	-2.686077
56	1	3.950358	-3.367849	-0.609519
57	1	3.702544	-2.090841	-4.705921
58	1	4.929645	-3.265595	-2.891961
59	6	4.048167	0.658511	0.090376
60	6	5.211562	0.608012	-0.698567
61	6	3.993029	-0.145046	1.241979
62	6	6.285795	-0.194373	-0.334628
63	1	5.267128	1.185925	-1.616521
64	6	5.068765	-0.950741	1.602403
65	1	3.113619	-0.121486	1.878264
66	6	6.221870	-0.975480	0.820005
67	1	7.174567	-0.216561	-0.959311
68	1	5.009155	-1.553194	2.504962
69	1	7.063810	-1.600321	1.104844
70	6	-0.636177	3.537582	-0.551629
71	6	-0.821873	4.888437	-0.903479
72	6	-1.747886	2.820360	-0.078045
73	6	-2.069913	5.488445	-0.799176
74	1	0.022636	5.482863	-1.239261
75	6	-2.994614	3.428217	0.038731
76	1	-1.644896	1.774337	0.197536
77	6	-3.163741	4.762856	-0.324921
78	1	-2.186748	6.532863	-1.074877
79	1	-3.835379	2.854713	0.419442
80	1	-4.135884	5.236505	-0.250479
81	1	-0.525491	0.031378	-0.845177

		1	2	3
	A	A	A	A
Frequencies	--	-1097.8487	9.9784	21.1184
Red. masses	--	1.1481	5.8272	5.3373
Frc consts	--	0.8153	0.0003	0.0014
IR Inten	--	8151.4704	0.0252	0.0922

HF=-2491.9947043

THEORETICAL STRUCTURE VIIb-R_TS_VIII
and displacement vectors and dipole unit derivative displacement vector

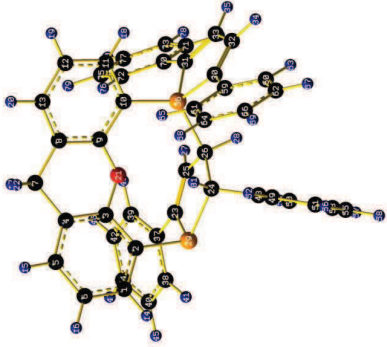


Standard orientation:					

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z

1	6	0	0.233094	-4.202508	1.531683
2	6	0	0.021416	-2.927933	0.983816
3	6	0	-0.368064	-1.874434	1.838110
4	6	0	-0.618043	-2.115639	3.191900
5	6	0	-0.389772	-3.395872	3.700424
6	6	0	0.047321	-4.436981	2.888957
7	6	0	-1.186215	-1.021780	4.054221
8	6	0	-0.929726	0.341589	3.472275
9	6	0	-0.602228	0.481832	2.120740
10	6	0	-0.367417	1.744176	1.552629
11	6	0	-0.496110	2.875251	2.369289
12	6	0	-0.825783	2.755279	3.713870
13	6	0	-1.030049	1.490549	4.256572
14	1	0	0.546316	-5.012799	0.878271
15	1	0	-0.570384	-3.573767	4.758177
16	1	0	0.225687	-5.423291	3.305389

THEORETICAL STRUCTURE VIII



Standard orientation:					Coordinates (Angstroms)		
Center Number	Atomic Number	Atomic Type	X	Y	Z		
1	6	0	-1.206913	-4.053555	1.491071		
2	6	0	-0.968688	-2.748883	1.045824		
3	6	0	-0.945870	-1.740869	2.013495		
4	6	0	-1.142322	-1.964139	3.372121		
5	6	0	-1.367046	-3.283084	3.775875		
6	6	0	-1.403858	-4.319552	2.846511		
7	6	0	-1.141458	-0.792046	4.327442		
8	6	0	-0.376507	0.381427	3.761489		
9	6	0	-0.207107	0.465678	2.376189		
10	6	0	0.483439	1.524563	1.776019		
11	6	0	0.990888	2.555712	2.582665		
12	6	0	0.822038	2.493398	3.959990		
13	6	0	0.156001	1.408699	4.538087		
14	1	0	-1.228778	-4.864345	0.767562		
15	1	0	-1.519968	-3.495426	4.831520		
16	1	0	-1.583015	-5.337655	3.178898		
17	1	0	-2.178305	-0.483978	4.552392		
18	1	0	1.524744	3.88619	2.135121		
19	1	0	1.215660	3.285950	4.588482		
20	1	0	0.042081	1.365415	5.618733		
21	8	0	-0.693941	-0.472510	1.533370		
22	1	0	-0.716358	-1.086945	5.293950		
23	6	0	-1.863088	-1.078922	-1.131587		
24	0	0	0.799280	-1.265909	-0.853691		
25	6	0	-1.247239	0.104751	-1.329397		
26	6	0	0.233880	0.158443	-1.139588		
27	1	0	-1.772716	0.985536	-1.691403		
28	1	0	0.712673	0.539305	-2.056379		
29	15	0	-0.695017	-2.452705	-0.754891		
30	6	0	2.595703	1.818972	-0.319927		
31	6	0	0.287565	3.112886	-0.778102		
32	6	0	2.667092	2.963601	-1.052194		
33	6	0	1.416652	3.663681	-1.301079		
34	0	0	3.609903	3.371782	-1.406315		
35	1	0	1.406743	4.603158	-1.847383		
36	15	0	0.819340	1.552122	-0.001877		
37	6	0	-3.304336	-1.317489	-1.299260		

17	1	0	-2.270370	-1.179816	4.166387		
18	1	0	-0.319278	3.855132	1.934967		
19	1	0	-0.914864	3.640186	4.336784		
20	1	0	-1.278925	1.384233	5.310012		
21	8	0	-0.493045	-0.626220	1.288459		
22	1	0	-0.768331	-1.082554	5.066287		
23	6	0	-1.197856	-1.927074	-1.471618		
24	6	0	-1.403044	-1.437517	-1.341015		
25	6	0	-0.752342	-0.917143	-2.359853		
26	6	0	-0.596040	-0.679456	-2.322580		
27	1	0	-1.420245	-0.385891	-3.030828		
28	1	0	1.095123	-0.018888	-3.027422		
29	15	0	0.214703	-2.818818	-0.818244		
30	6	0	1.643000	3.000877	-0.154278		
31	6	0	-0.863765	3.265386	-0.907061		
32	6	0	1.344025	4.150958	-0.828490		
33	6	0	-0.030215	4.295246	-1.241080		
34	1	0	2.076017	4.927779	-1.035902		
35	1	0	-0.368801	5.184114	-1.768261		
36	15	0	0.162722	1.931830	-0.204548		
37	6	0	-2.581580	-2.259228	-1.244302		
38	6	0	-2.953006	-3.532121	-0.755433		
39	6	0	-3.595267	-1.305022	-1.504959		
40	6	0	-4.286349	-3.844777	-0.545895		
41	1	0	-2.190426	-4.285441	-0.579164		
42	6	0	-4.926496	-1.624962	-1.279730		
43	1	0	-3.334321	-0.309098	-1.837185		
44	6	0	-5.275626	-2.892330	-0.807371		
45	1	0	-4.561666	-4.832868	-0.189635		
46	1	0	-5.694621	-0.892287	-1.472535		
47	1	0	-6.320894	-3.140751	-0.645363		
48	6	0	2.766546	-1.852129	-1.828571		
49	6	0	3.915597	-1.478382	-1.125892		
50	6	0	2.894253	-2.599980	-3.006547		
51	6	0	5.174488	-1.848186	-1.594857		
52	1	0	3.830331	-0.883919	-0.219303		
53	6	0	4.152356	-2.966997	-3.473915		
54	1	0	2.004370	-2.907866	-3.553740		
55	6	0	5.295324	-2.591879	-2.767197		
56	1	0	6.061445	-1.549706	-1.043284		
57	1	0	4.241210	-3.548973	-4.387001		
58	1	0	6.277694	-2.880790	-3.130257		
59	6	0	2.963787	-2.596293	0.343363		
60	6	0	4.133974	3.134095	-0.216435		
61	6	0	3.100210	1.676159	1.396126		
62	6	0	5.391310	2.776662	0.267349		
63	1	0	4.067039	3.822798	-1.053666		
64	6	0	4.356384	1.317263	1.879129		
65	1	0	2.212421	1.265465	1.868726		
66	6	0	5.508602	1.866667	1.318513		
67	1	0	6.282235	3.205640	-0.183605		
68	1	0	4.433762	0.617277	2.707430		
69	1	0	6.488712	1.591449	1.698348		
70	6	0	-2.290718	3.167018	-1.238696		
71	6	0	-2.810197	3.819396	-2.372095		
72	6	0	-3.183389	2.442655	-0.429963		
73	6	0	-4.167305	3.767495	-2.671048		
74	1	0	-2.137598	4.359304	-3.033078		
75	6	0	-4.543003	2.393365	0.729627		
76	1	0	-2.815753	1.945789	0.463886		
77	6	0	-5.042791	3.056192	-1.849961		
78	1	0	-4.542504	4.281866	-3.551691		
79	1	0	-5.216505	1.830670	-0.071070		
80	1	0	-6.104404	3.024261	-2.079708		
81	1	0	-1.482558	-0.824113	-0.450761		

Frequencies --

Red. masses --

Frc consts --

IR Inten --

10.0321

5.9061

0.0004

0.0335

14.2597

5.3298

0.0006

0.0868

3

A

14.2597

5.3298

0.0006

0.0868

HF=-2492.0117407

38	6	0	-3.783558	-2.567493	-1.723264
39	6	0	-4.224596	-0.298071	-1.033890
40	6	0	-5.147373	-2.785065	-1.894317
41	1	0	-3.079461	-3.385791	-1.944327
42	6	0	-5.596594	-0.518641	-1.203848
43	1	0	-3.884965	0.665579	-0.672691
44	6	0	-6.058327	-1.762292	-1.636507
45	1	0	-5.498678	-3.755910	-2.232889
46	1	0	-6.302655	0.279515	-0.990365
47	1	0	-7.123324	-1.934001	-1.766310
48	6	0	1.737457	-1.734796	-1.947750
49	6	0	2.985043	-2.783327	-1.629327
50	6	0	1.354009	-1.675782	-3.295195
51	6	0	3.834458	-2.744063	-2.631978
52	1	0	3.300055	-2.332923	-0.589919
53	6	0	2.203582	-2.135994	-4.297195
54	1	0	0.374932	-1.283154	-3.566083
55	6	0	3.448385	-2.672147	-3.968302
56	1	0	4.801012	-3.162982	-2.365126
57	1	0	1.888283	-2.085423	-5.335942
58	1	0	4.109942	-3.036102	-4.749571
59	6	0	3.697986	0.942635	0.078646
60	6	0	4.857456	0.875835	-0.715434
61	6	0	3.650324	0.820063	1.260124
62	6	0	5.956109	0.090237	-0.330441
63	1	0	4.899607	1.420451	-1.654323
64	6	0	4.732508	-0.606489	1.640219
65	1	0	2.779742	0.234316	1.907016
66	6	0	5.879561	-0.653475	0.849333
67	1	0	6.820858	0.048690	-0.959368
68	1	0	4.682891	-1.177040	2.563540
69	1	0	6.724171	-1.267715	1.148380
70	6	0	-1.083626	3.614765	-0.884542
71	6	0	-1.468370	4.363820	-2.011944
72	6	0	-2.032520	3.390036	0.128268
73	6	0	-2.752554	4.885318	-2.111669
74	1	0	-0.762292	4.516590	-2.823625
75	6	0	-3.317560	3.913831	0.022994
76	1	0	-1.756770	2.830431	1.017253
77	6	0	-3.681702	4.664342	-1.094311
78	1	0	-3.032838	5.057532	-2.991473
79	1	0	-4.033396	3.743564	0.822408
80	1	0	-4.685330	5.071956	-1.174603
81	1	0	1.323010	-1.316796	0.104906

	1	2	3
	A	A	A
Frequencies --	15.4278	25.5812	30.4600
Red. masses --	5.9383	5.5459	5.3487
Frc consts --	0.0008	0.0021	0.0029
IR Inten --	0.0083	0.0686	0.0407

HF=-2492.0329134